

3/1

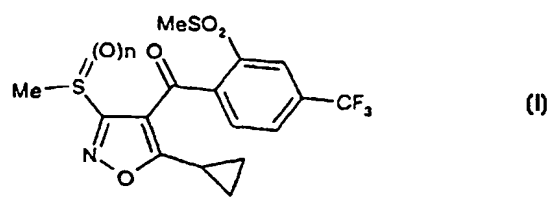


PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A01N 43/80	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/00031 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Januar 2000 (06.01.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04374 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. Juni 1999 (24.06.99) (30) Prioritätsdaten: 1373/98 26. Juni 1998 (26.06.98) CH (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser AT US): NO-VARTIS AG [CH/CH]; Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (CH). (71) Anmelder (nur für AT): NOVARTIS-ERFINDUNGEN VERWALTUNGSGESELLSCHAFT MBH [AT/AT]; Brunner Strasse 59, A-1230 Vienna (AT). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÜEGG, Willy [CH/CH]; Felmetweg 6, CH-5073 Gipf-Oberfrick (CH). (74) Anwalt: BECKER, Konrad; Novartis AG, Corporate Intellectual Property, Patent & Trademark Dept., CH-4002 Basel (CH).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: HERBICIDE

(54) Bezeichnung: HERBIZIDES MITTEL



(57) Abstract

The invention relates to a herbicide containing a compound having formula (I) in addition to common formulation auxiliary agents, wherein n represents 0 or 1 and b) is a synergistically active quantity of one or more compounds selected from the compounds of formulas 2.1 to 2.33. The inventive herbicide may also contain a safener.

(57) Zusammenfassung

Herbizides Mittel, enthaltend neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln eine Verbindung der Formel (I), worin n 0 oder 1 bedeutet, und b) einer synergistisch wirksamen Menge einer oder mehrerer Verbindungen ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 2.1 bis 2.33. Die Erfindungsgemässen Mittel können ferner einen Safener enthalten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

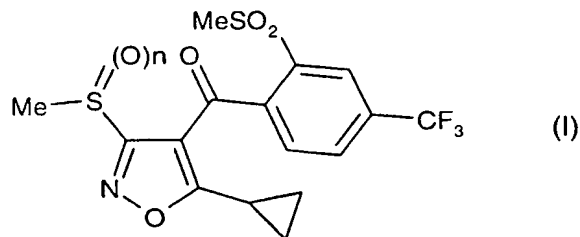
AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Niger
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Herbizides Mittel

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues herbizides synergistisches Mittel, welches eine herbizide Wirkstoffkombination enthält, die sich zur selektiven Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen, wie beispielsweise in Kulturen von Mais, eignet.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen, sowie die Verwendung dieses neuen Mittels zu diesem Zweck.

Die Verbindungen der Formel I



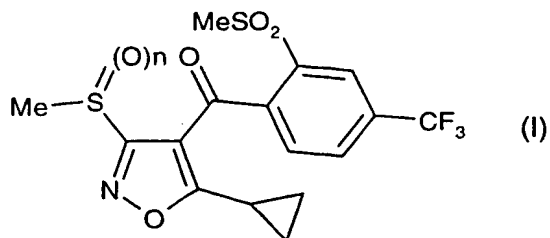
worin n 0 oder 1 bedeutet, besitzen herbizide Wirkung, wie dies beispielsweise in WO 97/43270 beschrieben ist.

Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, daß eine mengenmäßig variable Kombination von Wirkstoffen, d.h. eines Wirkstoffs der Formel I mit einem oder mehreren der unten aufgeführten, bekannten und teilweise auch im Handel erhältlichen Wirkstoffen der Formeln 2.1 bis 2.33 eine synergistische Wirkung entfaltet, die die Mehrzahl der vorzugsweise in Nutzpflanzenkulturen vorkommenden Unkräuter sowohl im Voraufbau- als auch im Nachaufbauverfahren zu bekämpfen vermag.

Es wird daher gemäß der vorliegenden Erfindung ein neues synergistisches Mittel zur selektiven Unkrautbekämpfung vorgeschlagen, das neben üblichen inerten Formulierungshilfsstoffen als Wirkstoff eine Mischung aus

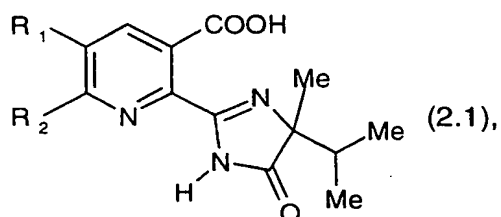
a) einer Verbindung der Formel I

- 2 -



worin n 0 oder 1 bedeutet, und

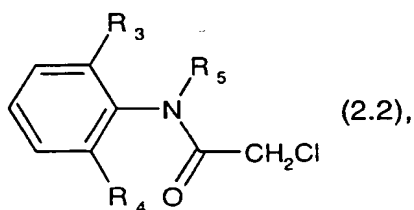
b) einer synergistisch wirksamen Menge einer oder mehrerer Verbindungen ausgewählt aus der Verbindung der Formel 2.1



worin R₁ CH₂-OMe, Ethyl oder Wasserstoff;

R₂ Wasserstoff oder R₁ und R₂ zusammen die Gruppe -CH=CH-CH=CH-;

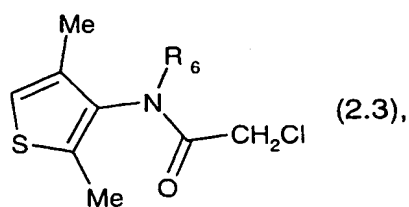
und der Verbindung der Formel 2.2



worin R₃ Ethyl, R₄ für Methyl oder Ethyl und R₅ für -CH(Me)-CH₂OMe,

<S>-CH(Me)-CH₂OMe. CH₂OMe oder CH₂O-CH₂CH₃;

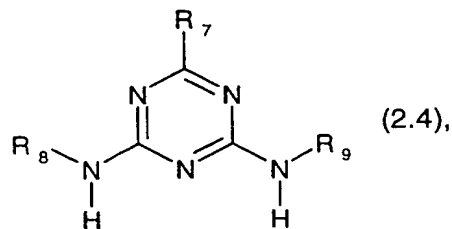
und der Verbindung der Formel 2.3



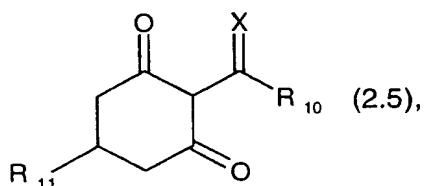
worin R₆ CH(Me)-CH₂OMe oder <S>CH(Me)-CH₂OMe;

und der Verbindung der Formel 2.4

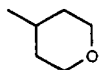
- 3 -



worin R_7 Chlor oder SMe, R_8 Ethyl und R_9 Ethyl, Isopropyl oder tert.-Butyl;
und der Verbindung der Formel 2.5

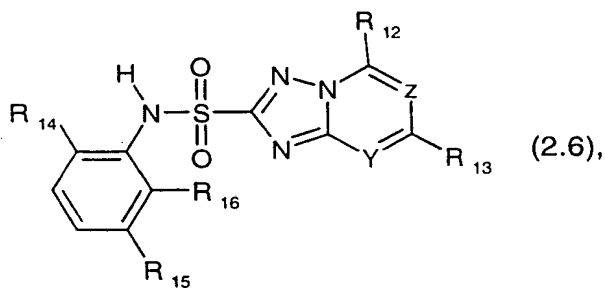


worin R_{10} Ethyl oder n-Propyl, R_{11} $\text{COO}^- 1/2 \text{Ca}^{++}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{Me})\text{S-CH}_2\text{CH}_3$ oder die Gruppe

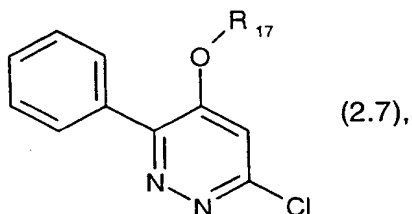


und X Sauerstoff, N-O- CH_2CH_3 oder N-O- $\text{CH}_2\text{CH=CH-Cl}$;

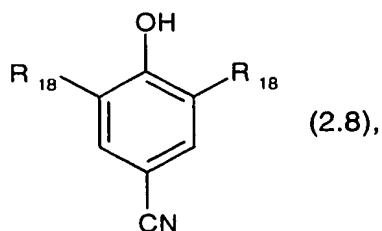
und der Verbindung der Formel 2.6



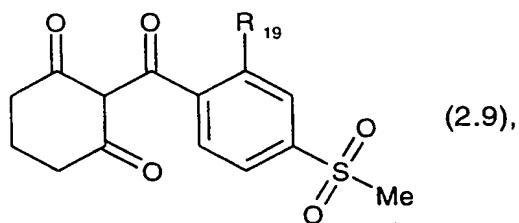
worin R_{12} Wasserstoff, Methoxy oder Ethoxy, R_{13} Me, Methoxy oder Fluor, R_{14} COOMe, Fluor oder Chlor, R_{15} Wasserstoff oder Me, Y Methin oder Stickstoff, Z Methin oder Stickstoff und R_{16} Fluor oder Chlor;
und der Verbindung der Formel 2.7



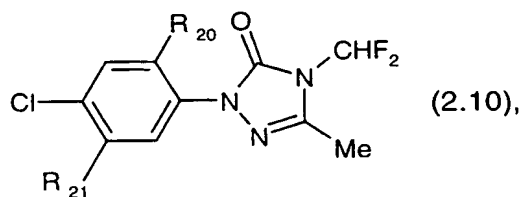
worin R_{17} Wasserstoff oder $-C(O)-S-n\text{-Octyl}$;
und der Verbindung der Formel 2.8



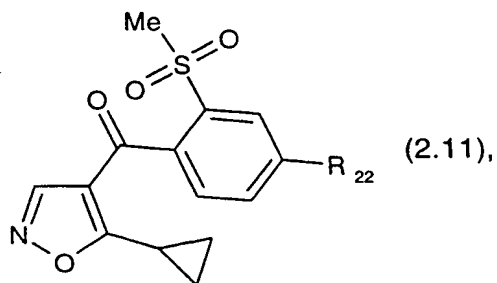
worin R_{18} Brom oder Jod;
und der Verbindung der Formel 2.9



worin R_{19} Chlor oder Nitro;
und der Verbindung der Formel 2.10

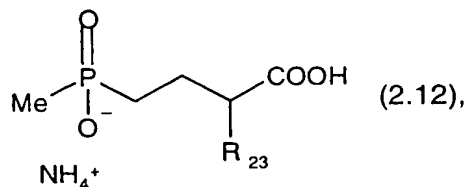


worin R_{20} Fluor oder Chlor und R_{21} $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ oder $-\text{NH}-\text{SO}_2\text{Me}$;
und der Verbindung der Formel 2.11

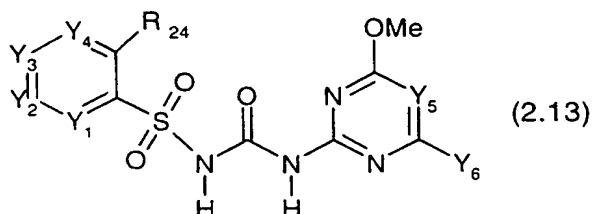


worin R_{22} Trifluormethyl oder Chlor;
und der Verbindung der Formel 2.12

- 5 -

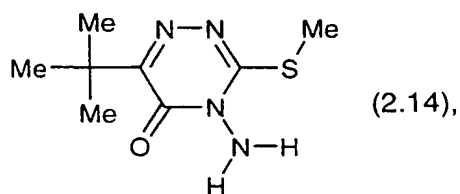


worin R_{23} NH_2 oder <S>NH_2 bedeuten;
und der Verbindung der Formel 2.13

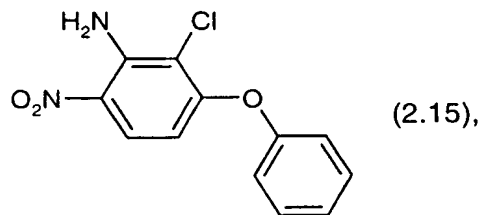


worin Y_1 Stickstoff, Methin oder N-Me, Y_2 Stickstoff, Methin oder C-I, Y_3 Methin, Y_4 Methin oder Y_3 und Y_4 zusammen Schwefel oder C-Cl, Y_5 Stickstoff oder Methin, Y_6 für Methyl oder Methoxy und R_{24} CONMe_2 , COOMe , $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{CF}_3$ oder $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ bedeuten, oder deren Natriumsalze;

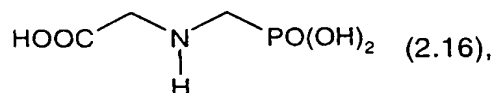
und der Verbindung der Formel 2.14



und der Verbindung der Formel 2.15

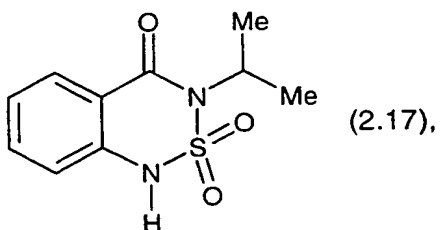


und der Verbindung der Formel 2.16

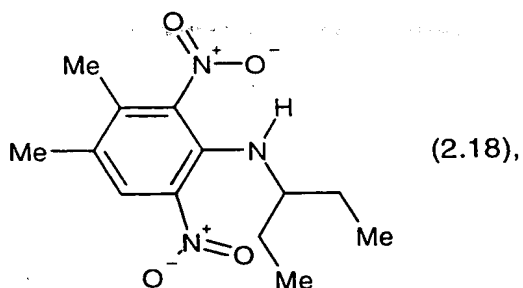


- 6 -

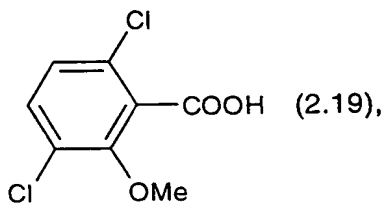
und der Verbindung der Formel 2.17



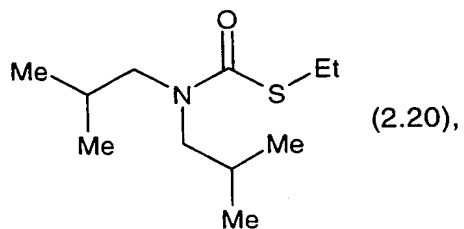
und der Verbindung der Formel 2.18



und der Verbindung der Formel 2.19

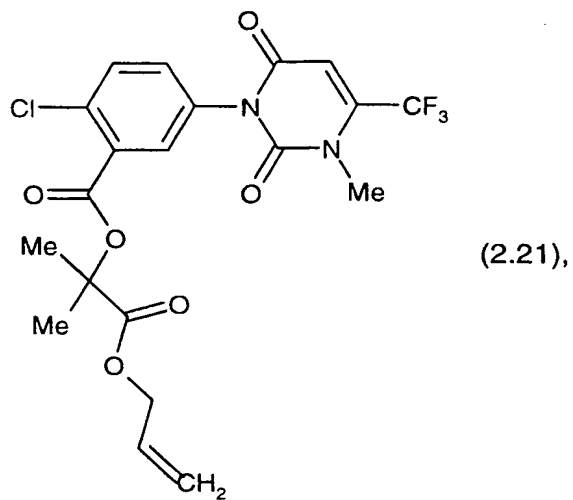


und der Verbindung der Formel 2.20

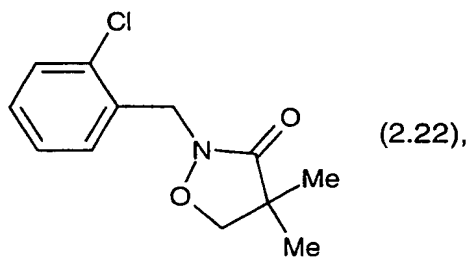


und der Verbindung der Formel 2.21

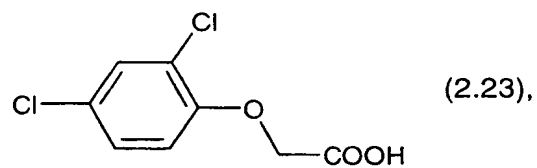
- 7 -



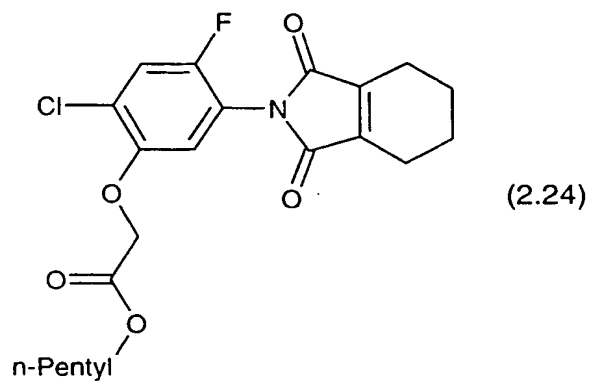
und der Verbindung der Formel 2.22



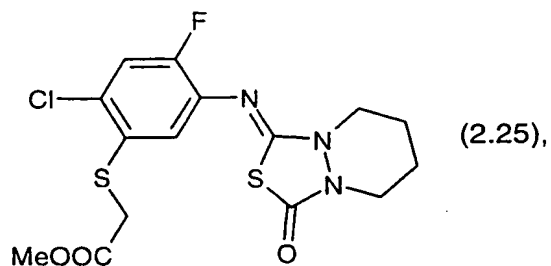
und der Verbindung der Formel 2.23



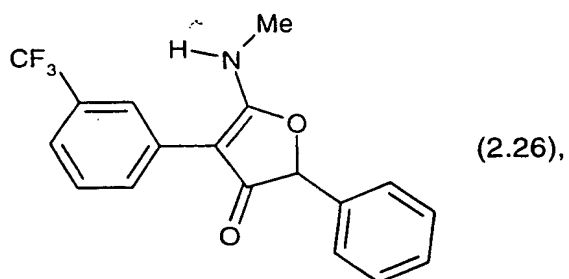
und der Verbindung der Formel 2.24



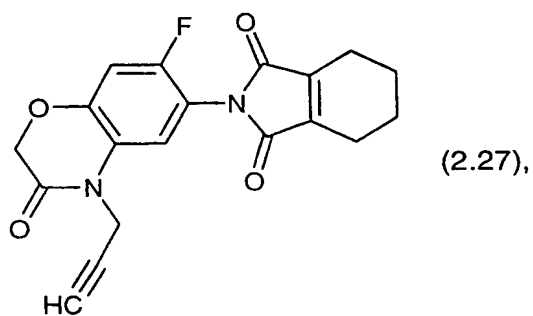
und der Verbindung der Formel 2.25



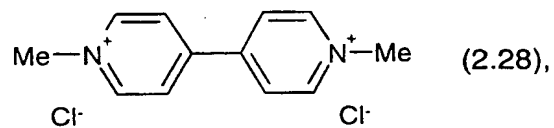
und der Verbindung der Formel 2.26



und der Verbindung der Formel 2.27

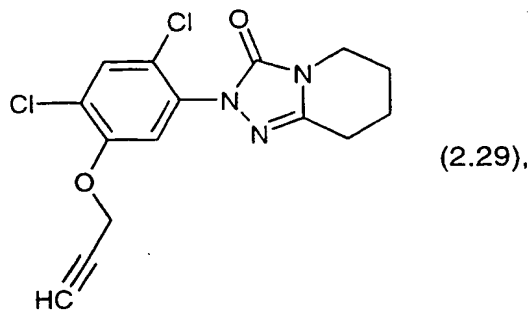


und der Verbindung der Formel 2.28

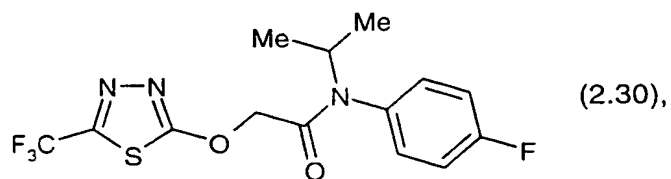


und der Verbindung der Formel 2.29

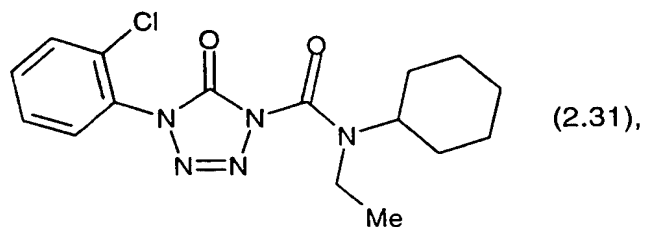
- 9 -



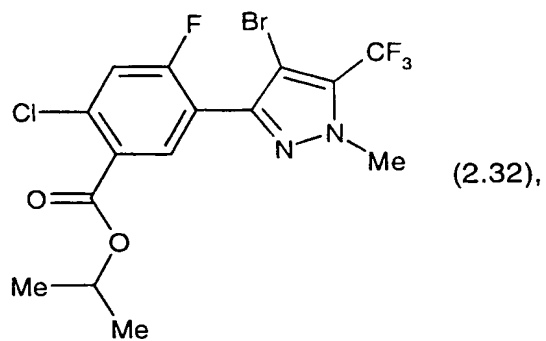
und der Verbindung der Formel 2.30



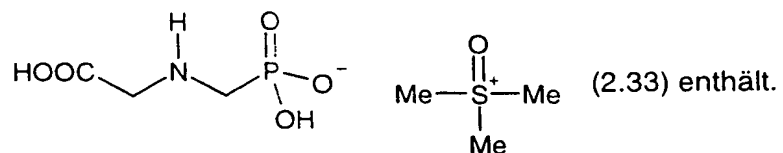
und der Verbindung der Formel 2.31



und der Verbindung der Formel 2.32



und der Verbindung der Formel 2.33



In den obigen Formeln bedeutet "Me" die Methylgruppe.

Es ist in hohem Maße überraschend, daß die Kombination des Wirkstoffs der Formel I mit einem oder mehreren Wirkstoffen ausgewählt aus den Formeln 2.1 bis 2.33 die prinzipiell zu erwartende additive Wirkung auf die zu bekämpfenden Unkräuter übersteigt und so die Wirkungsgrenzen der einzelnen Wirkstoffe insbesondere in zweierlei Hinsicht erweitert: Zum einen werden die Aufwandmengen der Einzelverbindungen der Formeln I und 2.1 bis 2.33 bei gleichbleibend guter Wirkung gesenkt. Zum anderen erzielt das erfindungsgemäße Mittel auch dort noch einen hohen Grad der Unkrautbekämpfung, wo die Einzelsubstanzen im Bereich geringer Aufwandmengen agronomisch nicht mehr brauchbar geworden sind. Dies hat eine wesentliche Verbreiterung des Unkrautspektrums und eine zusätzliche Erhöhung der Selektivität für die Nutzpflanzenkulturen zur Folge, wie es im Falle einer unbeabsichtigten Wirkstoffüberdosierung notwendig und erwünscht ist. Des weiteren erlaubt das erfindungsgemäße Mittel unter Beibehaltung der herausragenden Kontrolle der Unkräuter in Nutzpflanzen eine größere Flexibilität bei Nachfolgekulturen

Das erfindungsgemäße Mittel kann gegen eine große Anzahl agronomisch wichtiger Unkräuter, wie Stellaria, Nasturtium, Agrostis, Digitaria, Avena, Setaria, Sinapis, Lolium, Solanum, Phaseolus, Echinochloa, Scirpus, Monochoria, Sagittaria, Bromus, Alopecurus, Sorghum halepense, Rottboellia, Cyperus, Abutilon, Sida, Xanthium, Amaranthus, Chenopodium, Ipomoea, Chrysanthemum, Galium, Viola und Veronica verwendet werden. Das erfindungsgemäße Mittel ist für alle in der Landwirtschaft üblichen Applikationsmethoden wie z.B. preemergente Applikation, postemergente Applikation und Saatbeizung geeignet. Das erfindungsgemäße Mittel eignet sich vorzugsweise zur Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen wie Getreide, Raps, Zuckerrübe, Zuckerrohr, Plantagen, Reis, Mais und Soja sowie zur nicht-selektiven Unkrautkontrolle.

Unter Kulturen sind auch solche zu verstehen, die durch konventionelle züchterische oder gentechnologische Methoden gegen Herbizide bzw. Herbizidklassen tolerant gemacht worden sind.

Verbindungen der Formeln 2.1 bis 2.13 sind unter den Namen Imazamox, Imazethapyr, Imazaquin, Imazapyr, Metolachlor, Alachlor, Acetochlor,

Dimethenamid, Atrazin, Terbuthylazin, Simazin, Terbutyrn, Prohexadione Calcium, Sethoxydim, Clethodim, Tepraloxydim, Flumetsulam, Metosulam, Pyridate, Bromoxynil, Ioxynil, Sulcotrione, Carfentrazone, Sulfentrazone, Isoxaflutole, Glufosinate, Primisulfuron, Prosulfuron, Rimsulfuron, Halosulfuron, Nicosulfuron, und Thifensulfuron bekannt und im Pesticide Manual, eleventh ed., British Crop Protection Council, 1997 unter den Entry-Nummern 412, 415, 414, 413, 493, 14, 6, 240, 34, 692, 651, 693, 595, 648, 146, 49, 339, 495, 626, 88, 425, 664, 112, 665, 436, 382, 589, 613, 644, 389, 519 und 704 beschrieben. Die Verbindung der Formel 2.13, worin Y_1 , Y_3 und Y_4 für Methin, Y_2 für C-I, R_{24} für COOMe, Y_5 für Stickstoff und Y_6 für Methyl steht, ist unter dem Namen Iodosulfuron (insbesondere das Natriumsalz) aus AGROW Nr. 296, 16. Januar 1998, Seite 22 bekannt.

Das S-Enantiomer der Verbindung der Formel 2.12 ist unter der CAS-Reg.Nr. [35597-44-5] registriert. Verbindungen aus der allgemeinen Formel 2.2, aRS,1'S(-)N-(1'-Methyl-2'-methoxyethyl)-N-chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin, sowie aus der allgemeinen Formel 2.3, (1S,aRS)-2-Chlor-N-(2,4-dimethyl-3-thienyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-acetamid, sind beispielsweise in WO 97/34485 beschrieben.

Die Verbindung der Formel 2.9, worin R_{19} für NO_2 steht, ist unter dem Namen Mesotrione bekannt und beispielsweise in US-A-5,006,158 beschrieben. Die Verbindung der Formel 2.6, worin R_{12} Ethoxy, R_{13} Fluor, Y Methin, R_{14} Methoxycarbonyl, R_{15} Wasserstoff und R_{16} Chlor bedeutet, ist unter dem Namen Cloransulam beispielsweise aus AGROW Nr. 261, 2. August 1996, Seite 21 bekannt.

Ferner sind folgende Verbindungen des erfindungsgemäßen Mittels im Pesticide Manual, eleventh ed., British Crop Protection Council, 1997 beschrieben:

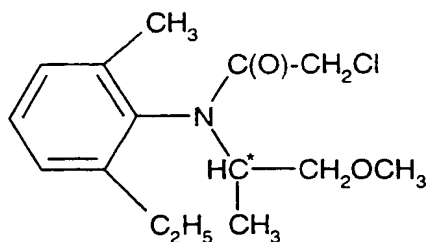
Verbindung der Formel (Name)	Pesticide Manual eleventh ed., Entry No.:
2.14 (Metribuzin)	497
2.15 (Aclonifen)	8
2.16 (Glyphosate)	383
2.17 (Bentazone)	65
2.18 (Pendimethalin)	557

Verbindung der Formel (Name)	Pesticide Manual eleventh ed., Entry No.:
2.19 (Dicamba)	210
2.20 (Butylate)	100
2.22 (Clomazone)	150
2.23 (2,4-D)	192
2.24 (Flumiclorac)	340
2.25 (Fluthiacet-methyl)	359
2.26 (Flurtamone)	356
2.27 (Flumioxazin)	341
2.28 (Paraquat)	550
2.29 (Azafenidin)	37
2.30 (Fluthiamid)	51
3.33 (Sulfosate)	383

Die Verbindung der Formel 2.7 worin R_{17} Wasserstoff bedeutet, und ihre Herstellung ist in US-A-3,790,571, die Verbindung der Formel 2.6, worin R_{12} Ethoxy, Z für Stickstoff, R_{13} für Fluor, R_{14} für Chlor und R_{15} für Wasserstoff und R_{16} für Chlor steht, ist in US-A-5,498,773 beschrieben.

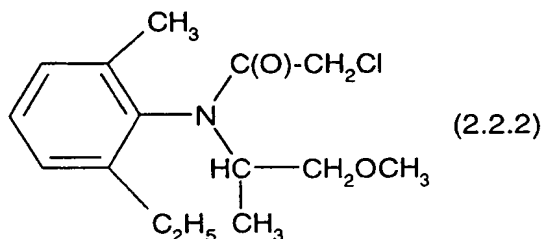
Die Verbindung der Formel 2.21 und ihre Herstellung ist in US-A-5,183,492, die Verbindung der Formel 2.22 ist unter dem Namen Isoxachlortole in AGROW Nr. 296, 16. Januar 1998, Seite 22 beschrieben. Die Verbindung der Formel 2.31 ist unter dem Namen Fentrazamide in The 1997 British Crop Protection Conference - Weeds, Conference Proceedings Vol. 1, 2-8. Seiten 67 bis 72, die Verbindung der Formel 2.32 ist unter dem Namen JV 485 (Isoxapropazol) in The 1997 British Crop Protection Conference - Weeds, Conference Proceedings Vol. 1, 3A-2, Seiten 93 bis 98 beschrieben.

Bevorzugte erfindungsgemäße synergistische Mischungen enthalten als Wirkstoffe eine Verbindung der Formel I sowie entweder eine Verbindung der Formel 2.2.1



(2.2.1, aRS,1'S(-)N-(1'-Methyl-2'-methoxyethyl)-N-

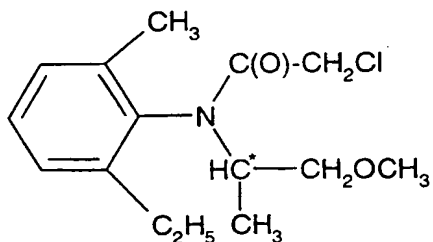
chloroacetyl-2-ethyl-6-methylanilin), oder eine Verbindung der Formel 2.2.2



(2.2.2)

oder eine Verbindung der Formel 2.2, worin R₃ für Ethyl, R₄ für Methyl und R₅ für Ethoxymethyl steht, oder eine Verbindung der Formel 2.2, worin R₃ für Ethyl, R₄ für Ethyl und R₅ für Methoxymethyl steht, oder eine Verbindung der Formel 2.3, oder eine Verbindung der Formel 2.4, worin R₇ für Chlor, R₈ für Ethyl und R₉ für Isopropyl steht, oder R₇ für Chlor, R₈ für Ethyl und R₉ für Tert.-Butyl steht, oder eine Verbindung der Formel 2.6, worin R₁₂ Wasserstoff, Z Methin, R₁₃ Methyl, Y Stickstoff, R₁₄ Fluor, R₁₅ Wasserstoff, und R₁₆ Fluor, oder R₁₂ Methoxy, Z Methin, R₁₃ Methoxy, Y Methin, R₁₄ Chlor, R₁₅ Methyl und R₁₆ Chlor bedeuten, oder eine Verbindung der Formel 2.7, worin R₁₇ für -C(O)-S-n-Octyl steht, oder eine Verbindung der Formel 2.9, oder eine Verbindung der Formel 2.11, worin R₂₂ Trifluormethyl bedeutet, oder eine Verbindung der Formel 2.12, oder eine Verbindung der Formel 2.13, worin Y₁ Stickstoff, Y₂, Y₃ und Y₄ Methin, R₂₄ Dimethylaminocarbonyl und Y₅ Methin, oder Y₁, Y₂, Y₃ und Y₄ Methin, R₂₄ Methoxycarbonyl und Y₅ Methin, oder Y₁, Y₂, Y₃ und Y₄ Methin, R₂₄ 3-Trifluorpropyl und Y₅ Stickstoff oder Y₁ Stickstoff, Y₂, Y₃ und Y₄ Methin, R₂₄ Ethylsulfonyl und Y₅ Methin, oder Y₁ N-Me, Y₂ Stickstoff, Y₃ und Y₄ zusammen C-Cl, R₂₄ Methoxycarbonyl und Y₅ Methin bedeuten, oder eine Verbindung der Formel 2.16, oder eine Verbindung der Formel 2.18, oder eine Verbindung der Formel 2.19, oder eine Verbindung der Formel 2.30.

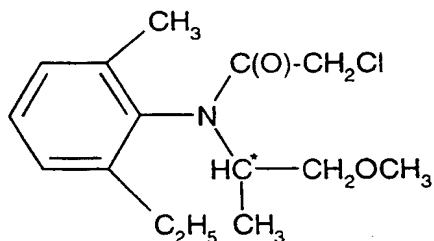
Eine weitere Gruppe von bevorzugten erfindungsgemäßen synergistischen Mischungen enthalten als Wirkstoffe eine Verbindung der Formel I, eine Verbindung der Formel 2.2.1



(2.2.1, aRS,1'S(-)N-(1'-Methyl-2'-methoxyethyl)-N-

chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin), sowie eine Verbindung ausgewählt aus der Formel 2.4, worin R_7 für Chlor, R_8 für Ethyl und R_9 für Isopropyl steht, oder R_7 für Chlor, R_8 für Ethyl und R_9 für Tert.-Butyl steht, und der Formel 2.6, worin R_{12} Wasserstoff, Z Methin, R_{13} Methyl, Y Stickstoff, R_{14} Fluor, R_{15} Wasserstoff, und R_{16} Fluor, oder R_{12} Methoxy, Z Methin, R_{13} Methoxy, Y Methin, R_{14} Chlor, R_{15} Methyl und R_{16} Chlor bedeuten, und der Formel 2.7, worin R_{17} für -C(O)-S-n-Octyl steht, und der Formel 2.13, worin Y_1 Stickstoff, Y_2 , Y_3 und Y_4 Methin, R_{24} Dimethylaminocarbonyl und Y_5 Methin, oder Y_1 , Y_2 , Y_3 und Y_4 Methin, R_{24} Methoxycarbonyl und Y_5 Methin, oder Y_1 , Y_2 , Y_3 und Y_4 Methin, R_{24} 3-Trifluorpropyl und Y_5 Stickstoff oder Y_1 Stickstoff, Y_2 , Y_3 und Y_4 Methin, R_{24} Ethylsulfonyl und Y_5 Methin, oder Y_1 N-Me, Y_2 Stickstoff, Y_3 und Y_4 zusammen C-Cl, R_{24} Methoxycarbonyl und Y_5 Methin bedeuten, und der Formel 2.9, und der Formel 2.11, worin R_{22} Trifluormethyl bedeutet, und der Formel 2.12, und der Formel 2.16, und der Formel 2.18, und der Formel 2.19.

Als ganz besonders wirksame Mittel haben sich Kombinationen der Verbindungen der Formel I mit der Verbindung der Formel 2.2.1



(2.2.1, aRS,1'S(-)N-(1'-Methyl-2'-methoxyethyl)-N-

chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin) erwiesen.

Das erfindungsgemäße Mittel enthält den Wirkstoff der Formel I und die Wirkstoffe der Formeln 2.1 bis 2.33 in beliebigem Mischungsverhältnis, in der Regel mit einem Überschuß der einen über die anderen Komponente. Im allgemeinen liegen die Mischungsverhältnisse (Gewichtsverhältnisse) zwischen dem Wirkstoff der Formel I und den Mischpartnern der Formeln 2.1 bis 2.33 zwischen 1:2000 bis 2000:1, insbesondere zwischen 200:1 und 1:200.

Die Aufwandmenge kann innerhalb weiter Bereiche variieren und hängt von der Beschaffenheit des Bodens, der Art der Anwendung (pre- oder postemergent; Saatbeizung; Anwendung in der Saatzfurche; no tillage Anwendung etc.), der Kulturpflanze, dem zu bekämpfenden Unkraut, den jeweils vorherrschenden klimatischen Verhältnissen und anderen durch Anwendungsart, Anwendungszeitpunkt und Zielkultur bestimmten Faktoren ab. Im allgemeinen kann das erfindungsgemäße Wirkstoffgemisch mit einer Aufwandmenge von 1 bis 5000 g Wirkstoffgemisch/ha angewendet werden.

Die Gemische der Verbindung der Formel I mit den Verbindungen der Formeln 2.1 bis 2.33 können in unveränderter Form, d.h. wie sie in der Synthese anfallen, eingesetzt werden. Vorzugsweise verarbeitet man sie aber auf übliche Weise mit den in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Hilfsmitteln, wie Lösungsmittel, feste Träger oder Tenside, z.B. zu emulgierbaren Konzentraten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten oder Mikrokapseln. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Benetzen, Verstreuen oder Gießen werden, gleich wie die Art der Mittel, den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt.

Die Formulierungen, d.h. die die Wirkstoffe der Formeln I und 2.1 bis 2.33, sowie gegebenenfalls ein oder mehrere feste oder flüssige Formulierungshilfsmittel enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit den Formulierungshilfsmitteln wie z.B. Lösungsmittel oder festen Trägerstoffe. Ferner können zusätzlich oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) bei der Herstellung der Formulierungen verwendet werden.

Beispiele für Lösungsmittel und feste Trägerstoffe sind z.B. in der WO 97/34485 Seite 6 angegeben.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside und Tensidgemische mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht.

Beispiele für geeignete anionische, nichtionische und kationische Tenside sind beispielsweise in der WO 97/34485 ,Seiten 7 und 8 aufgezählt.

Ferner sind auch die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside, die u.a. in "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1981 und M. und J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81 beschrieben sind, zur Herstellung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel geeignet.

Die herbiziden Formulierungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-% Wirkstoffgemisch aus der Verbindung der Formel I mit den Verbindungen der Formeln 2.1 bis 2.33, 1 bis 99,9 Gew.% eines festen oder flüssigen Formulierungshilfstoffes und 0 bis 25 Gew.%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.% eines Tensides.

Während als Handelsware üblicherweise konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel. Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren z.B. gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle (epoxydiertes Kokosnußöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z.B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe enthalten. Insbesondere setzen sich bevorzugte Formulierungen folgendermaßen zusammen:

(% = Gewichtsprozent)

Emulgierbare Konzentrate:

Aktives Wirkstoffgemisch:	1 bis 90 %, vorzugsweise 5 bis 20 %
oberflächenaktives Mittel:	1 bis 30 %, vorzugsweise 10 bis 20 %
flüssiges Trägermittel:	5 bis 94 %, vorzugsweise 70 bis 85 %

Stäube:

Aktives Wirkstoffgemisch:	0,1 bis 10 %, vorzugsweise 0,1 bis 5 %
---------------------------	--

festes Trägermittel: 99,9 bis 90 %, vorzugsweise 99,9 bis 99 %

Suspensions-Konzentrate:

Aktives Wirkstoffgemisch: 5 bis 75 %, vorzugsweise 10 bis 50 %

Wasser: 94 bis 24 %, vorzugsweise 88 bis 30 %

oberflächenaktives Mittel: 1 bis 40 %, vorzugsweise 2 bis 30 %

Benetzbare Pulver:

Aktives Wirkstoffgemisch: 0,5 bis 90 %, vorzugsweise 1 bis 80 %

oberflächenaktives Mittel: 0,5 bis 20 %, vorzugsweise 1 bis 15 %

festes Trägermaterial: 5 bis 95 %, vorzugsweise 15 bis 90 %

Granulate:

Aktives Wirkstoffgemisch: 0,1 bis 30 %, vorzugsweise 0,1 bis 15 %

festes Trägermittel: 99,5 bis 70 %, vorzugsweise 97 bis 85 %

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, ohne sie zu beschränken.

<u>F1. Emulsionskonzentrate</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	10 %	25 %	50 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	6 %	8 %	6 %	8 %
Ricinusöl-polyglykolether (36 Mol EO)	4 %	-	4 %	4 %
Octylphenol-polyglykolether (7-8 Mol EO)	-	4 %	-	2 %
Cyclohexanon	-	-	10 %	20 %
Arom. Kohlenwasserstoff- gemisch C ₉ -C ₁₂	85 %	78 %	55 %	16 %

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnung mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

<u>F2. Lösungen</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	10 %	50 %	90 %

1-Methoxy-3-(3-methoxy-

propoxy)-propan	-	20 %	20 %	-
Polyethylenglykol MG 400	20 %	10 %	-	-
N-Methyl-2-pyrrolidon	-	-	30 %	10 %
Arom. Kohlenwasserstoff-	75 %	60 %	-	-
gemisch C ₉ -C ₁₂				

Die Lösungen sind zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet.

<u>F3. Spritzpulver</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	25 %	50 %	80 %
Na-Ligninsulfonat	4 %	-	3 %	-
Na-Laurylsulfat	2 %	3 %	-	4 %
Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat	-	6 %	5 %	6 %
Octylphenol-polyglykolether	-	1 %	2 %	-
(7-8 Mol EO)				
Hochdisperse Kieselsäure	1 %	3 %	5 %	10 %
Kaolin	88 %	62 %	35 %	-

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

<u>F4. Umhüllungs-Granulate</u>	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	5 %	15 %
Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	2 %	2 %
Anorg. Trägermaterial	99.0 %	93 %	83 %
(Φ 0.1 - 1 mm)			

wie z.B. CaCO₃ oder SiO₂

Der Wirkstoff wird in Methylenchlorid gelöst, auf den Träger aufgesprüht und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abgedampft.

<u>F5. Umhüllungs-Granulate</u>	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	5 %	15 %
Polyethylenglykol MG 200	1.0 %	2 %	3 %

- 19 -

Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	1 %	2 %
Anorg. Trägermaterial	98.0 %	92 %	80 %
(\bar{A} 0.1 - 1 mm)			

wie z.B. CaCO_3 oder SiO_2

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyethylenglykol angefeuchtete Trägermaterial gleichmäßig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

<u>F6. Extruder-Granulate</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	3 %	5 %	15 %
Na-Ligninsulfonat	1.5 %	2 %	3 %	4 %
Carboxymethylcellulose	1.4 %	2 %	2 %	2 %
Kaolin	97.0 %	93 %	90 %	79 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschließend im Luftstrom getrocknet.

<u>F7. Stäubemittel</u>	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	1 %	5 %
Talkum oder Champagnerkreide	39.9 %	49 %	35 %
Kaolin	60.0 %	50 %	60 %

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit den Trägerstoffen vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

<u>F8. Suspensions-Konzentrate</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	3 %	10 %	25 %	50 %
Ethylenglykol	5 %	5 %	5 %	5 %
Nonylphenol-polyglykoether	-	1 %	2 %	-
(15 Mol EO)				
Na-Ligninsulfonat	3 %	3 %	4 %	5 %
Carboxymethylcellulose	1 %	1 %	1 %	1 %
37%ige wäßrige Formaldehyd-Lösung	0.2 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %
Silikonöl-Emulsion	0.8 %	0.8 %	0.8 %	0.8 %

Wasser	87 %	79 %	62 %	38 %
--------	------	------	------	------

Der feingemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

Es ist oft praktischer, den Wirkstoff der Formel I und den oder die Mischungspartner der Formeln 2.1 bis 2.33 einzeln zu formulieren und sie dann kurz vor dem Ausbringen in Applikator im gewünschten Mischungsverhältnis als "Tankmischung" im Wasser zusammenzubringen.

Biologische Beispiele:

Ein synergistischer Effekt liegt immer dann vor, wenn die Wirkung der Wirkstoffkombination der Verbindung der Formel I mit den Verbindungen der Formeln 2.1 bis 2.33 größer ist als die Summe der Wirkung der einzeln applizierten Wirkstoffe.

Die zu erwartende herbizide Wirkung W_e für eine gegebene Kombination zweier Herbizide kann (vgl. COLBY, S.R., "Calculating synergistic and antagonistic response of herbicide combinations", Weeds 15, Seiten 20-22, 1967) wie folgt berechnet werden:

$$W_e = X + [Y \cdot (100 - X) / 100]$$

Dabei bedeuten:

X = Prozent Herbizidwirkung bei Behandlung mit der Verbindung der Formel I mit p kg Aufwandmenge pro Hektar im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle (= 0 %).

Y = Prozent Herbizidwirkung bei Behandlung mit einer Verbindung der Formel 2.1 bis 2.33 mit q kg Aufwandmenge pro Hektar im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle.

W_e = Erwartete herbizide Wirkung (Prozent Herbizidwirkung im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle) nach Behandlung mit den Verbindungen der Formeln I und 2.1 bis 2.33 bei einer Aufwandmenge von $p + q$ kg Wirkstoffmenge pro Hektar.

Ist die tatsächlich beobachtete Wirkung größer als der zu erwartende Wert We , so liegt Synergismus vor.

Der synergistische Effekt der Kombinationen des Wirkstoffs der Formel I mit den Wirkstoffen der Formel 2.1 bis 2.33 wird in den folgenden Beispielen demonstriert.

Versuchsbeschreibung postemergenter Test:

Die Versuchspflanzen werden unter Gewächshausbedingungen in Kunststofföpfen bis zum 2-3 Blattstadium angezogen. Als Kultursubstrat wird eine Standarderde verwendet. Im 2-3 Blattstadium werden die Herbizide allein als auch in Mischung auf die Testpflanzen appliziert. Die Applikation erfolgt als wäßrige Suspension der Prüfsubstanzen in 500 l Wasser/ha. Die Aufwandmengen richten sich nach den unter Feldbedingungen und Gewächshausbedingungen ermittelten optimalen Dosierungen. Die Auswertung der Versuche erfolgt nach 20 Tagen (% Wirkung, 100 % = Pflanze abgestorben, 0 % = keine phytotoxische Wirkung). Die Resultate sind in den folgenden Tabellen 1 bis 3 angegeben.

Die Verbindung der Formel I, worin n für 0 steht, ist als Verbindung der Formel Ia bezeichnet. Die Verbindung der Formel I, worin n für 1 steht, ist als Verbindung der Formel Ib bezeichnet.

Tabelle 1: Synergistische Wirkung der Mischung der Verbindung der Formel Ia mit Halosulfuron:

Testpflanze	Ia 150 g/ha	Halosulfuron 100 g/ha	Ia 150 g/ha + Halosulfuron 100 g/ha	Erwartungswert We nach Colby
Digitaria	75	25	90	81

Tabelle 2: Synergistische Wirkung der Mischung der Verbindung der Formel Ia mit Glyphosate:

Testpflanze	Ia 150	Glyphosate 500 g/ha	Ia 150 g/ha + Glyphosate 500 g/ha	Erwartungswert We nach Colby
-------------	-----------	------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------

	g/ha			
Cyperus	0	75	80	75

Tabelle 3: Synergistische Wirkung der Mischung der Verbindung der Formel Ib mit Primisulfuron:

Testpflanze	Ia 75 g/ha	Primisulfuron 20 g/ha	Ia 75 g/ha + Primisulfuron 20 g/ha	Erwartungswert We nach Colby
Cyperus	10	90	95	91

Versuchsbeschreibung preemergenter Test:

Die Versuchspflanzen werden unter Gewächshausbedingungen in Kunststofftöpfen in Standarderde ausgesät. Unmittelbar nach der Saat werden die Prüfsbstanzten in wäßriger Suspension appliziert (500 l Wasser/ha). Anschließend werden die Testpflanzen im Gewächshaus unter Optimalbedingungen angezogen. Die Aufwandmengen richten sich nach den unter Feldbedingungen und Gewächshausbedingungen ermittelten optimalen Dosierungen. Die Auswertung der Versuche erfolgt nach 26 Tagen (% Wirkung, 100 % = Pflanze abgestorben, 0 % = keine phytotoxische Wirkung). Die Resultate sind in den folgenden Tabellen 4 bis 7 angegeben.

Tabelle 4: Synergistische Wirkung der Mischung der Verbindung der Formel Ia mit Terbutylazin:

Testpflanze	Ia 50 g/ha	Terbutylazin 200 g/ha	Ia 50 g/ha + Terbutylazin 200 g/ha	Erwartungswert We nach Colby
Ipomoea	60	30	85	72
Polygonum	40	60	90	76
Xanthium	75	0	100	75

Tabelle 5: Synergistische Wirkung der Mischung der Verbindung der Formel Ia mit Atrazin:

Testpflanze	Ia	Atrazin	Ia 50 g/ha + Atrazin 200	Erwartungswert We
-------------	----	---------	--------------------------	-------------------

	50 g/ha	200 g/ha	g/ha	nach Colby
Polygonum	40	90	98	94
Xanthium	75	0	90	75

Tabelle 6: Synergistische Wirkung der Mischung der Verbindung der Formel Ib mit Terbutylazin:

Testpflanze	Ib 37,5 g/ha	Terbutylazin 200 g/ha	Ib 37,5 g/ha + Terbutylazin 200 g/ha	Erwartungswert We nach Colby
Ipomoea	60	30	95	72
Polygonum	30	60	95	72
Xanthium	75	0	100	75

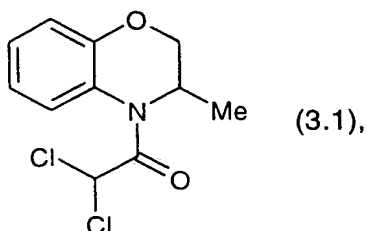
Tabelle 7: Synergistische Wirkung der Mischung der Verbindung der Formel Ib mit Atrazin:

Testpflanze	Ib 37,5 g/ha	Atrazin 200 g/ha	Ib 37,5 g/ha + Atrazin 200 g/ha	Erwartungswert We nach Colby
Ipomoea	60	70	100	88
Xanthium	75	0	90	75

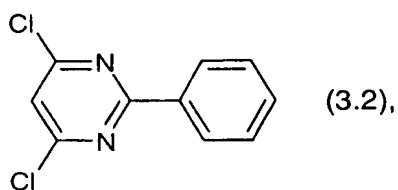
Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß spezielle Safener zur Mischung mit dem erfindungsgemäßen synergistischen Mittel geeignet sind. Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein selektiv-herbizides Mittel zur Bekämpfung von Gräsern und Unkräutern in Kulturen von Nutzpflanzen, insbesondere in Kulturen von Mais, welches eine Verbindung der Formel I, gegebenenfalls eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 2.1 bis 2.33 und einen Safener (Gegenmittel, Antidot) enthält und welches die Nutzpflanzen, nicht aber die Unkräuter vor der phytotoxischen Wirkung des Herbizides bewahrt, sowie die Verwendung dieses Mittels zur Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen.

Erfindungsgemäß wird somit ferner ein selektiv-herbizides Mittel vorgeschlagen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln wie Trägerstoffen, Lösungsmitteln und Netzmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus

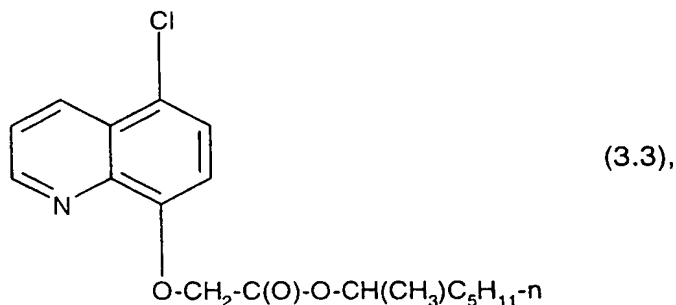
- a) einer herbizid-synergistisch wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I und einer oder mehrerer Verbindungen ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 2.1 bis 2.33 und
- b) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge einer Verbindung ausgewählt aus der Verbindung der Formel 3.1



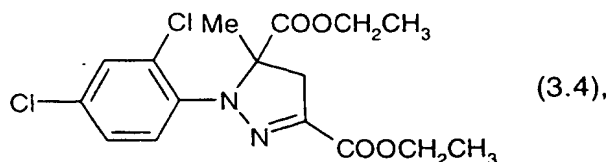
und der Verbindung der Formel 3.2



und der Verbindung der Formel 3.3

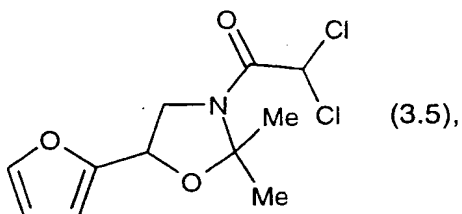


und der Verbindung der Formel 3.4

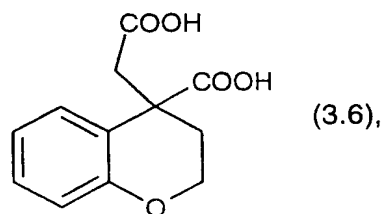


und der Verbindung der Formel 3.5

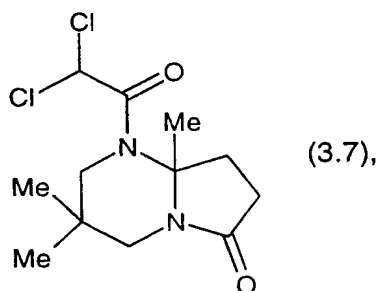
- 25 -



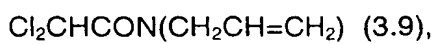
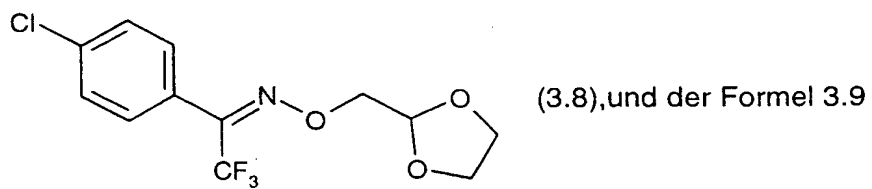
und der Verbindung der Formel 3.6



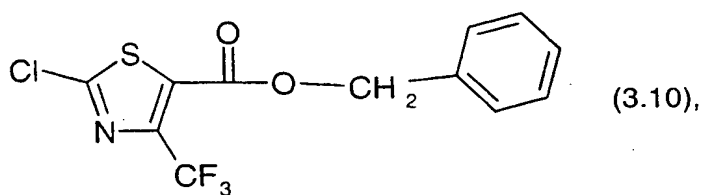
und der Verbindung der Formel 3.7



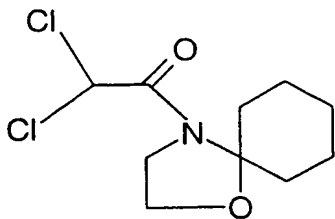
und der Verbindung der Formel 3.8



und der Formel 3.10

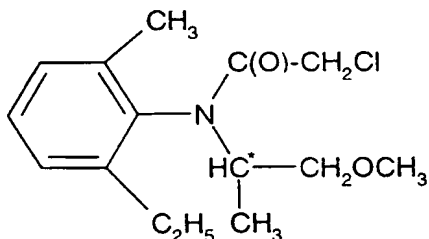


und der Formel 3.11



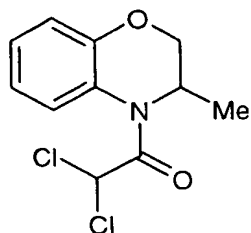
(3.11) enthält. Bevorzugte selektiv-herbizide Mittel enthalten

a) eine herbizid-synergistisch wirksame Menge einer Verbindung der Formel I, einer Verbindung der Formel 2.2.1



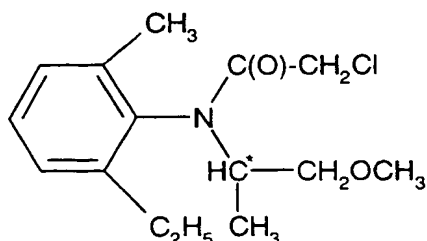
(2.2.1, aRS, 1'S(-)N-(1'-Methyl-2'-methoxyethyl)-N-

chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin), sowie einer Verbindung ausgewählt aus der Formel 2.4, worin R_7 für Chlor, R_8 für Ethyl und R_9 für Isopropyl steht, oder R_7 für Chlor, R_8 für Ethyl und R_9 für Tert.-Butyl steht, und der Formel 2.6, worin R_{12} Wasserstoff, Z Methin, R_{13} Methyl, Y Stickstoff, R_{14} Fluor, R_{15} Wasserstoff, und R_{16} Fluor, oder R_{12} Methoxy, Z Methin, R_{13} Methoxy, Y Methin, R_{14} Chlor, R_{15} Methyl und R_{16} Chlor bedeuten, und der Formel 2.7, worin R_{17} für -C(O)-S-n-Octyl steht, und der Formel 2.13, worin Y_1 Stickstoff, Y_2 , Y_3 und Y_4 Methin, R_{24} Dimethylaminocarbonyl und Y_5 Methin, oder Y_1 , Y_2 , Y_3 und Y_4 Methin, R_{24} Methoxycarbonyl und Y_5 Methin, oder Y_1 , Y_2 , Y_3 und Y_4 Methin, R_{24} 3-Trifluorpropyl und Y_5 Stickstoff oder Y_1 Stickstoff, Y_2 , Y_3 und Y_4 Methin, R_{24} Ethylsulfonyl und Y_5 Methin, oder Y_1 N-Me, Y_2 Stickstoff, Y_3 und Y_4 zusammen C-Cl, R_{24} Methoxycarbonyl und Y_5 Methin bedeuten, und der Formel 2.9, und der Formel 2.11, worin R_{22} Trifluormethyl bedeutet, und der Formel 2.12, und der Formel 2.16, und der Formel 2.18, und der Formel 2.19, und b) eine herbizid-antagonistisch wirksame Menge einer Verbindung der Formel 3.1



(3.1).

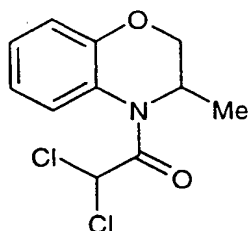
Ein besonders bevorzugtes selektiv-herbizides Mittel enthält a) eine herbizid-synergistisch wirksame Menge einer Verbindung der Formel I und einer Verbindung der Formel 2.2.1



(2.2.1, aRS,1'S(-)N-(1'-Methyl-2'-methoxyethyl)-N-

chloroacetyl-2-ethyl-6-methylanilin), und

b) eine herbizid-antagonistisch wirksame Menge einer Verbindung der Formel 3.1



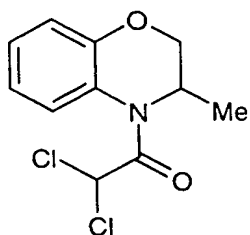
(3.1).

Ferner sind diejenigen erfindungsgemäßen selektiv-herbiziden Mittel bevorzugt, die als herbizid-synergistisch wirksame Menge eine Verbindung der Formel I, eine Verbindung der Formel 2.2 und als herbizid-antagonistisch wirksamen Menge einer Verbindung ausgewählt aus den Verbindungen der Formel 3.1 bis 3.11 enthalten.

Die Erfindung betrifft ferner ein selektiv-herbizides Mittel, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln wie Trägerstoffen, Lösungsmitteln und Netzmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus

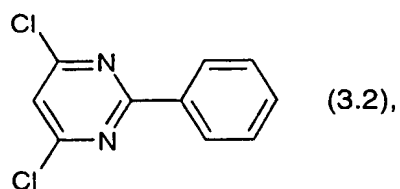
a) einer herbizid-wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I und

b) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge einer Verbindung ausgewählt aus der Verbindung der Formel 3.1

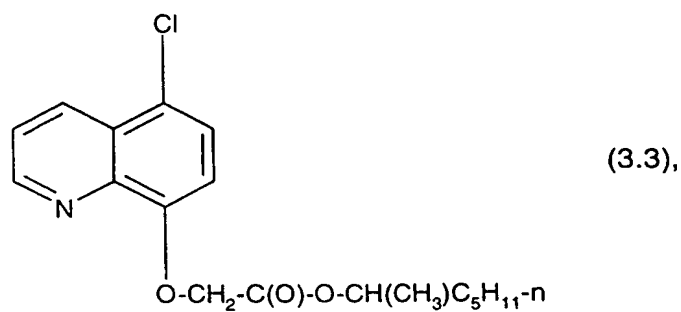


(3.1),

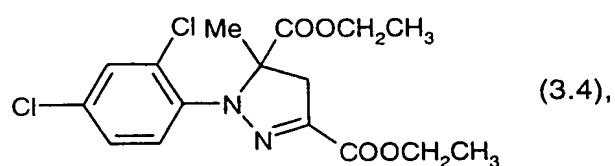
und der Verbindung der Formel 3.2



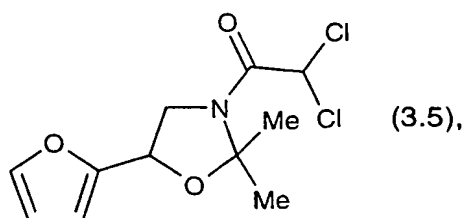
und der Verbindung der Formel 3.3



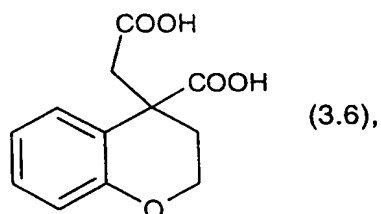
und der Verbindung der Formel 3.4



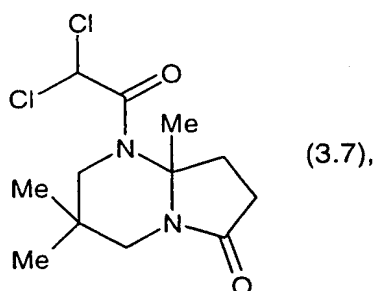
und der Verbindung der Formel 3.5



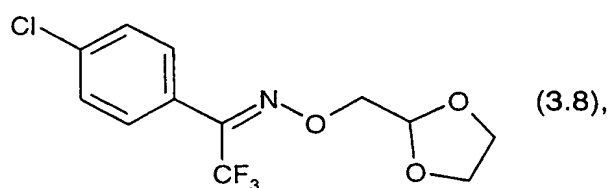
und der Verbindung der Formel 3.6



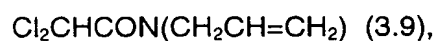
und der Verbindung der Formel 3.7



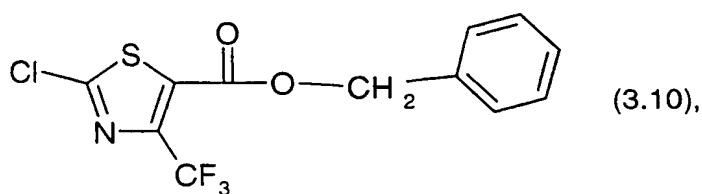
und der Verbindung der Formel 3.8



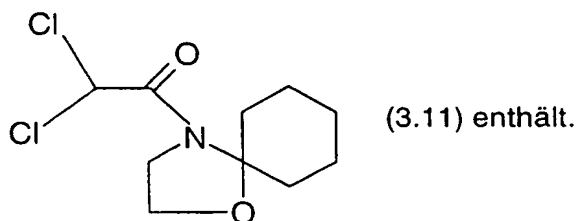
und der Formel 3.9



und der Formel 3.10



und der Formel 3.11



Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zum selektiven Bekämpfen von Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen, welches darin besteht, daß man die Nutzpflanzen, deren Samen oder Stecklinge oder deren Anbaufläche mit einer herbizid wirksamen Menge des Herbizids der Formel I, gegebenenfalls einem oder mehreren Herbiziden ausgewählt aus den

Verbindungen der Formeln 2.1 bis 2.33 und einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge eines Safeners der Formeln 3.1 bis 3.11 behandelt.

Die Verbindungen der Formel 3.1 bis 3.11 sind bekannt und beispielsweise im Pesticide Manual, eleventh ed., British Crop Protection Council, 1997 unter den Entry-Nummern 61 (Formel 3.1, Benoxacor), 304 (Formel 3.2, Fencloirim), 154 (Formel 3.3, Cloquintocet), 462 (Formel 3.4, Mefenpyr-diethyl), 377 (Formel 3.5, Furilazol), 363 (Formel 3.8, Fluxofenim), 213 (Formel 3.9, Dichlormid) und 350 (Formel 3.10, Flurazole) beschrieben. Die Verbindung der Formel 3.11 ist unter der Bezeichnung MON 4660 (Monsanto) bekannt.

Die Verbindung der Formel 3.6 (AC 304415) ist beispielsweise in der EP-A-0 613 618, die Verbindung der Formel 3.7 in der DE-A-2948535 beschrieben.

Als Kulturpflanzen, welche durch die Safener der Formeln 3.1 bis 3.11 gegen die schädigende Wirkung der oben erwähnten Herbizide geschützt werden können, kommen insbesondere Getreide, Baumwolle, Soja, Zuckerrüben, Zuckerrohr, Plantagen, Raps, Mais und Reis, ganz besonders in Mais in Betracht. Unter Kulturen sind auch solche zu verstehen, die durch konventionelle züchterische oder gentechnologische Methoden gegen Herbizide bzw. Herbizidklassen tolerant gemacht worden sind.

Bei den zu bekämpfenden Unkräutern kann es sich sowohl um monokotyle wie um dikotyle Unkräuter handeln, wie zum Beispiel Stellaria, Agrostis, Digitaria, Avena, Apera, Brachiaria, Phalaris, Setaria, Sinapis, Lolium, Solanum, Echinochloa, Scirpus, Monochoria, Sagittaria, Panicum, Bromus, Alopecurus, Sorghum halepense, Sorghum bicolor, Rottboellia, Cyperus, Abutilon, Sida, Xanthium, Amaranthus, Chenopodium, Ipomoea, Chrysanthemum, Galium, Viola und Veronica.

Als Anbauflächen gelten die bereits mit den Kulturpflanzen bewachsenen oder mit dem Saatgut dieser Kulturpflanzen beschickten Bodenareale wie auch die zur Bebauung mit diesen Kulturpflanzen bestimmten Böden.

Ein Safener der Formel 3.1 bis 3.11 kann je nach Anwendungszweck zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung des Samens oder der Stecklinge) eingesetzt oder vor oder nach der Saat in den Boden gegeben werden. Er kann aber auch für sich allein

oder zusammen mit dem Herbizid nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Die Behandlung der Pflanzen oder des Saatgutes mit dem Safener kann daher grundsätzlich unabhängig vom Zeitpunkt der Applikation des Herbizids erfolgen. Die Behandlung der Pflanze kann man jedoch auch durch gleichzeitige Applikation von Herbizid und Safener (z.B. als Tankmischung) vornehmen. Die zu applizierende Aufwandmenge Safener zu Herbizid richtet sich weitgehend nach der Anwendungsart. Bei einer Feldbehandlung, welche entweder unter Verwendung einer Tankmischung mit einer Kombination von Safener und Herbizid oder durch getrennte Applikation von Safener und Herbizid erfolgt, liegt in der Regel ein Verhältnis von Herbiziden zu Safener von 100:1 bis 1:10, bevorzugt 20:1 bis 1:1, vor. In der Regel werden bei der Feldbehandlung 0,001 bis 1,0 kg Safener/ha, vorzugsweise 0,001 bis 0,25 kg Safener/ha, appliziert.

Die Aufwandmengen an Herbiziden liegt in der Regel zwischen 0,001 bis 2 kg/ha, vorzugsweise jedoch zwischen 0,005 bis 0,5 kg/ha.

Die erfindungsgemäßen Mittel sind für alle in der Landwirtschaft üblichen Applikationsmethoden wie z.B. preemergente Applikation, postemergente Applikation und Saatbeizung geeignet.

Bei der Samenbeizung werden im allgemeinen 0,001 bis 10 g Safener/kg Samen, vorzugsweise 0,05 bis 2 g Safener/kg Samen, appliziert. Wird der Safener in flüssiger Form kurz vor der Aussaat unter Samenquellung appliziert, so werden zweckmäßigerweise Safenerlösungen verwendet, welche den Wirkstoff in einer Konzentration von 1 bis 10000, vorzugsweise von 100 bis 1000 ppm, enthalten.

Zur Applikation werden die Safener der Formeln 3.1 bis 3.11 oder Kombinationen von diesen Safenern mit dem Herbizid der Formel I und einem oder mehreren Herbiziden ausgewählt aus den Formeln 2.1 bis 2.33 zweckmäßigerweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln zu Formulierungen verarbeitet, z.B. zu Emulsionskonzentraten, streichfähigen Pasten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten oder Mikroapseln.

Solche Formulierungen sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 9 bis 13 beschrieben. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit flüssigen oder festen Formulierungshilfsmitteln wie z.B. Lösungsmitteln oder festen Trägerstoffen. Ferner können zusätzlich oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) bei der Herstellung der Formulierungen verwendet werden. Für diesen Zweck geeignete Lösungsmittel und feste Trägerstoffe sind z.B. in der WO 97/34485 auf der Seite 6 angegeben.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formeln I, 2.1 bis 2.33 und 3.1 bis 3.11 nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside und Tensidgemische mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Beispiele für geeignete anionische, nichtionische und kationische Tenside sind beispielsweise in der WO 97/34485 auf den Seiten 7 und 8 aufgezählt. Ferner sind auch die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside, die u.a. in "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1981 und M. und J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81 beschrieben sind, zur Herstellung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel geeignet.

Die herbiziden Formulierungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-% Wirkstoffgemisch aus der Verbindung der Formel I, einer Verbindung ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 2.1 bis 2.33 und den Verbindungen der Formeln 3.1 bis 3.11, 1 bis 99,9 Gew.% eines festen oder flüssigen Formulierungshilfstoffes und 0 bis 25 Gew.%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.% eines Tensides. Während als Handelsware üblicherweise konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel.

Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren z.B. gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle (epoxydiertes Kokosnußöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z.B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe enthalten. Für die Verwendung von Safenern der Formeln 3.1 bis 3.11 oder sie enthaltender Mittel zum Schützen von Kulturpflanzen gegen schädigende

Wirkungen von Herbiziden der Formeln I und 2.1 bis 2.33 kommen verschiedene Methoden und Techniken in Betracht, wie beispielsweise die folgenden:

i) Samenbeizung

- a) Beizung der Samen mit einem als Spritzpulver formulierten Wirkstoff der Formeln 3.1 bis 3.11 durch Schütteln in einem Gefäß bis zur gleichmäßigen Verteilung auf der Samenoberfläche (Trockenbeizung). Man verwendet dabei etwa 1 bis 500 g Wirkstoff der Formel 3.1 bis 3.11 (4 g bis 2 kg Spritzpulver) pro 100 kg Saatgut.
- b) Beizung der Samen mit einem Emulsionskonzentrat des Wirkstoffs der Formeln 3.1 bis 3.11 nach der Methode a) (Naßbeizung).
- c) Beizung durch Tauchen des Saatguts in eine Brühe mit 100-1000 ppm Wirkstoff der Formeln 3.1 bis 3.11 während 1 bis 72 Stunden und gegebenenfalls nachfolgendes Trocknen der Samen (Tauchbeizung).

Die Beizung des Saatguts oder die Behandlung des angekeimten Sämlings sind naturgemäß die bevorzugten Methoden der Applikation, weil die Wirkstoffbehandlung vollständig auf die Zielkultur gerichtet ist. Man verwendet in der Regel 1 bis 1000 g Antidot, vorzugsweise 5 bis 250 g Antidot, pro 100 kg Saatgut, wobei man je nach Methodik, die auch den Zusatz anderer Wirkstoffe oder Mikronährstoffe ermöglicht, von den angegebenen Grenzkonzentrationen nach oben oder unten abweichen kann (Wiederholungsbeize).

ii) Applikation als Tankmischung

Eine flüssige Aufarbeitung eines Gemisches von Antidot und Herbizid (gegenseitiges Mengenverhältnis zwischen 10:1 und 1:100) wird verwendet, wobei die Aufwandmenge an Herbizid 0,005 bis 5,0 kg pro Hektar beträgt. Solche Tankmischungen werden vor oder nach der Aussaat appliziert.

iii) Applikation in der Saatzfurche

Die Wirkstoffe der Formeln 3.1 bis 3.11 werden als Emulsionskonzentrat, Spritzpulver oder als Granulat in die offene besäte Saatzfurche eingebracht. Nach dem Decken der Saatzfurche wird in üblicher Weise das Herbizid im Voraufverfahren appliziert.

iv) Kontrollierte Wirkstoffabgabe

Die Wirkstoffe der Formeln 3.1 bis 3.11 werden in Lösung auf mineralische Granulatträger oder polymerisierte Granulate (Harnstoff/Formaldehyd) aufgezogen und getrocknet. Gegebenenfalls kann ein Überzug aufgebracht werden (Umhüllungsgranulate), der es erlaubt, den Wirkstoff über einen bestimmten Zeitraum dosiert abzugeben.

Insbesondere setzen sich bevorzugte Formulierungen folgendermaßen zusammen:
(% = Gewichtsprozent)

Emulgierbare Konzentrate:

Aktives Wirkstoffgemisch:	1 bis 90 %, vorzugsweise 5 bis 20 %
oberflächenaktives Mittel:	1 bis 30 %, vorzugsweise 10 bis 20 %
flüssiges Trägermittel:	5 bis 94 %, vorzugsweise 70 bis 85 %

Stäube:

Aktives Wirkstoffgemisch:	0,1 bis 10 %, vorzugsweise 0,1 bis 5 %
festes Trägermittel:	99,9 bis 90 %, vorzugsweise 99,9 bis 99 %

Suspensions-Konzentrate:

Aktives Wirkstoffgemisch:	5 bis 75 %, vorzugsweise 10 bis 50 %
Wasser:	94 bis 24 %, vorzugsweise 88 bis 30 %
oberflächenaktives Mittel:	1 bis 40 %, vorzugsweise 2 bis 30 %

Benetzbare Pulver:

Aktives Wirkstoffgemisch:	0,5 bis 90 %, vorzugsweise 1 bis 80 %
oberflächenaktives Mittel:	0,5 bis 20 %, vorzugsweise 1 bis 15 %
festes Trägermaterial:	5 bis 95 %, vorzugsweise 15 bis 90 %

Granulate:

Aktives Wirkstoffgemisch:	0,1 bis 30 %, vorzugsweise 0,1 bis 15 %
festes Trägermittel:	99,5 bis 70 %, vorzugsweise 97 bis 85 %

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, ohne sie zu beschränken.

Formulierungsbeispiele für Mischungen aus Herbiziden der Formel I, der Formeln 2.1 bis 2.33 und Safenern der Formeln 3.1 bis 3.11 (% = Gewichtsprozent)

<u>F1. Emulsionskonzentrate</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	10 %	25 %	50 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	6 %	8 %	6 %	8 %
Ricinusöl-polyglykolether (36 Mol EO)	4 %	-	4 %	4 %
Octylphenol-polyglykolether (7-8 Mol EO)	-	4 %	-	2 %
Cyclohexanon	-	-	10 %	20 %
Arom. Kohlenwasserstoff- gemisch C ₉ -C ₁₂	85 %	78 %	55 %	16 %

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnung mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

<u>F2. Lösungen</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	10 %	50 %	90 %
1-Methoxy-3-(3-methoxy- propoxy)-propan	-	20 %	20 %	-
Polyethylenglykol MG 400	20 %	10 %	-	-
N-Methyl-2-pyrrolidon	-	-	30 %	10 %
Arom. Kohlenwasserstoff- gemisch C ₉ -C ₁₂	75 %	60 %	-	-

Die Lösungen sind zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet.

<u>F3. Spritzpulver</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	25 %	50 %	80 %
Na-Ligninsulfonat	4 %	-	3 %	-
Na-Laurylsulfat	2 %	3 %	-	4 %
Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat	-	6 %	5 %	6 %
Octylphenol-polyglykolether (7-8 Mol EO)	-	1 %	2 %	-
Hochdisperse Kieselsäure	1 %	3 %	5 %	10 %
Kaolin	88 %	62 %	35 %	-

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

<u>F4. Umhüllungs-Granulate</u>	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	5 %	15 %
Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	2 %	2 %
Anorg. Trägermaterial	99.0 %	93 %	83 %

(Φ 0.1 - 1 mm)

wie z.B. CaCO_3 oder SiO_2

Der Wirkstoff wird in Methylenchlorid gelöst, auf den Träger aufgesprüht und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abgedampft.

<u>F5. Umhüllungs-Granulate</u>	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	5 %	15 %
Polyethylenglykol MG 200	1.0 %	2 %	3 %
Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	1 %	2 %
Anorg. Trägermaterial	98.0 %	92 %	80 %

(Φ 0.1 - 1 mm)

wie z.B. CaCO_3 oder SiO_2

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyethylenglykol angefeuchtete Trägermaterial gleichmäßig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

<u>F6. Extruder-Granulate</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	3 %	5 %	15 %
Na-Ligninsulfonat	1.5 %	2 %	3 %	4 %
Carboxymethylcellulose	1.4 %	2 %	2 %	2 %
Kaolin	97.0 %	93 %	90 %	79 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschließend im Luftstrom getrocknet.

<u>F7. Stäubemittel</u>	a)	b)	c)
-------------------------	----	----	----

- 37 -

Wirkstoffgemisch	0.1 %	1 %	5 %
Talkum	39.9 %	49 %	35 %
Kaolin	60.0 %	50 %	60 %

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit den Trägerstoffen vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

<u>F8. Suspensions-Konzentrate</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	3 %	10 %	25 %	50 %
Ethylenglykol	5 %	5 %	5 %	5 %
Nonylphenol-polyglykolether (15 Mol EO)	-	1 %	2 %	-
Na-Ligninsulfonat	3 %	3 %	4 %	5 %
Carboxymethylcellulose	1 %	1 %	1 %	1 %
37%ige wäßrige Formaldehyd-	0.2 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %
Lösung				
Silikonöl-Emulsion	0.8 %	0.8 %	0.8 %	0.8 %
Wasser	87 %	79 %	62 %	38 %

Der feingemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

Es ist oft praktischer, die Wirkstoffe der Formeln I, 2.1 bis 2.33 und 3.1 bis 3.11 einzeln zu formulieren und sie dann kurz vor dem Ausbringen im Applikator im gewünschten Mischungsverhältnis als "Tankmischung" im Wasser zusammenzubringen.

Die Fähigkeit der Safener der Formel 3.1 bis 3.11, Kulturpflanzen vor der phytotoxischen Wirkung von Herbiziden der Formel I zu schützen, wird in den folgenden Beispielen veranschaulicht.

Biologisches Beispiel: Safeningwirkung

Unter Gewächshausbedingungen werden die Testpflanzen in Kunststofftöpfen bis zum 4-Blattstadium angezogen. In diesem Stadium werden zum einen die Herbizide allein, als auch die Mischungen der Herbizide mit den als Safener zu prüfenden Testsubstanzen auf die Testpflanzen appliziert. Die Applikation erfolgt als wäßrige Suspension der

Prüfsubstanzen, hergestellt aus einem 25 %igen Spritzpulver (Beispiel F3, b)), mit 500 l Wasser/ha. 3 Wochen nach Applikation wird die phytotoxische Wirkung der Herbizide auf die Kulturpflanzen wie z.B. Mais und Getreide mit einer Prozentskala ausgewertet. 100 % bedeutet Testpflanze ist abgestorben, 0 % bedeutet keine phytotoxische Wirkung.

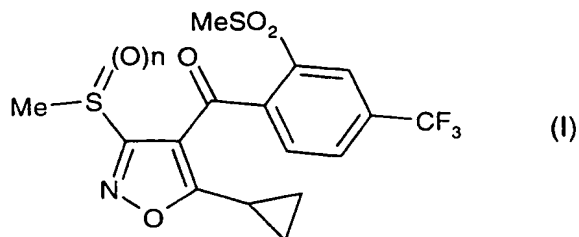
Die in diesem Versuch erhaltenen Resultate zeigen, dass mit den Verbindungen der Formel 3.1 bis 3.11 die durch das Herbizid der Formel I in Kombination mit einem oder mehreren Herbiziden ausgewählt aus den Formeln 2.1 bis 2.33 verursachten Schädigungen der Kulturpflanze deutlich reduziert werden können.

Dieselben Resultate werden erhalten, wenn man die Mischungen gemäß den Beispielen F1, F2 und F4 bis F8 formuliert.

Patentansprüche:

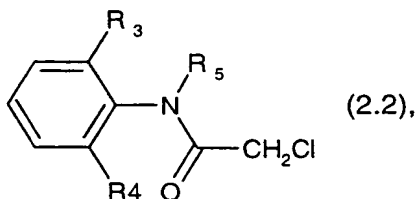
1. Herbizides synergistisches Mittel, enthaltend neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus

a) einer Verbindung der Formel I

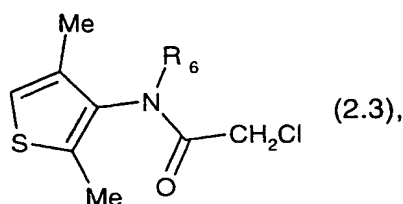


worin n 0 oder 1 bedeutet; und

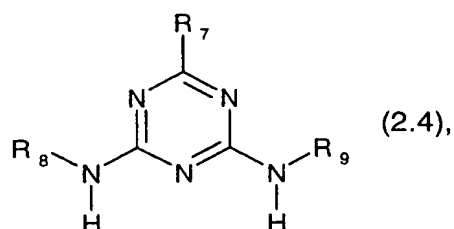
b) einer synergistisch wirksamen Menge einer oder mehrerer Verbindungen ausgewählt aus der Verbindung der Formel 2.2



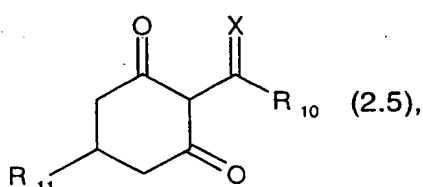
worin R₃ Ethyl, R₄ für Methyl oder Ethyl und R₅ für -CH(Me)-CH₂OMe, <S>-CH(Me)-CH₂OMe, CH₂OMe oder CH₂O-CH₂CH₃;
und der Verbindung der Formel 2.3



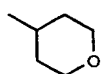
worin R₆ CH(Me)-CH₂OMe oder <S>CH(Me)-CH₂OMe;
und der Verbindung der Formel 2.4



worin R_7 Chlor oder SMe, R_8 Ethyl und R_9 Ethyl, Isopropyl oder tert.-Butyl;
und der Verbindung der Formel 2.5

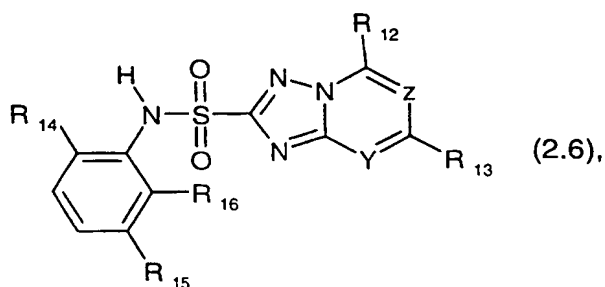


worin R_{10} Ethyl oder n-Propyl, R_{11} $\text{COO}^- 1/2 \text{Ca}^{++}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Me})\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ oder die Gruppe

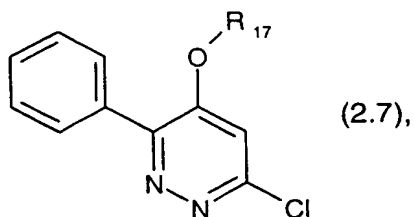


und X Sauerstoff, $\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ oder $\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$;

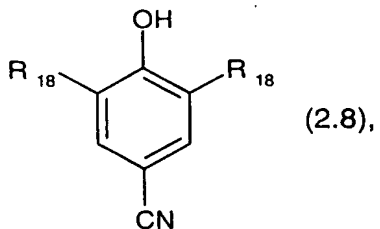
und der Verbindung der Formel 2.6



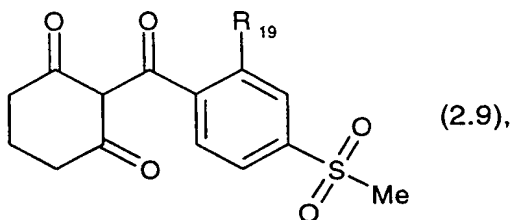
worin R_{12} Wasserstoff, Methoxy oder Ethoxy, R_{13} Me, Methoxy oder Fluor, R_{14} COOMe, Fluor oder Chlor, R_{15} Wasserstoff oder Me, Y Methin oder Stickstoff, Z Methin oder Stickstoff und R_{16} Fluor oder Chlor;
und der Verbindung der Formel 2.7



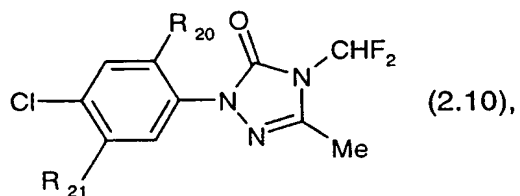
worin R_{17} Wasserstoff oder $-C(O)-S-n\text{-Octyl}$;
und der Verbindung der Formel 2.8



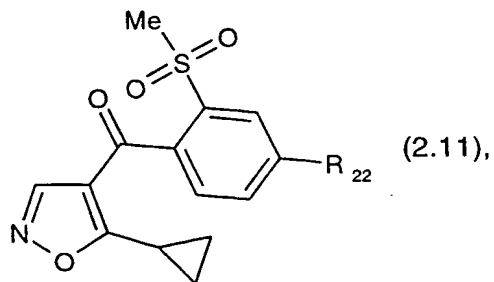
worin R_{18} Brom oder Jod;
und der Verbindung der Formel 2.9



worin R_{19} Chlor oder Nitro;
und der Verbindung der Formel 2.10

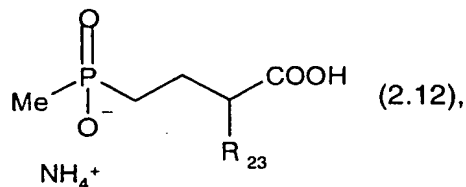


worin R_{20} Fluor oder Chlor und R_{21} $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{Cl})\text{-COOCH}_2\text{CH}_3$ oder $-\text{NH-SO}_2\text{Me}$;
und der Verbindung der Formel 2.11

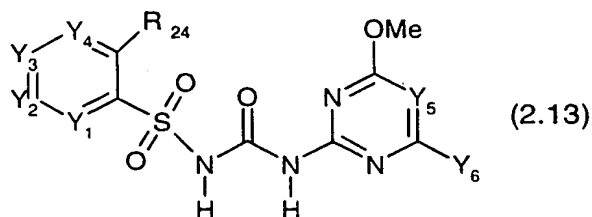


worin R_{22} Trifluormethyl oder Chlor;
und der Verbindung der Formel 2.12

- 42 -

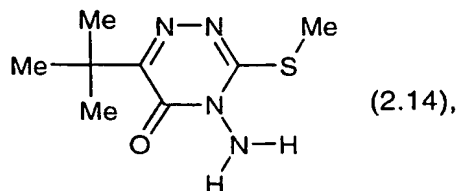


worin R_{23} NH_2 oder $<S>NH_2$ bedeuten;
und der Verbindung der Formel 2.13

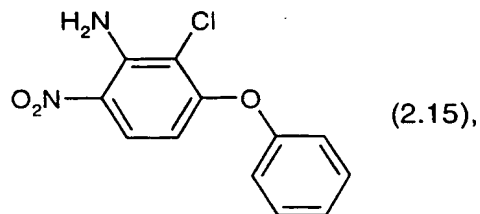


worin Y_1 Stickstoff, Methin oder N-Me, Y_2 Stickstoff, Methin oder C-I, Y_3 Methin, Y_4 Methin oder Y_3 und Y_4 zusammen Schwefel oder C-Cl, Y_5 Stickstoff oder Methin, Y_6 für Methyl oder Methoxy und R_{24} $CONMe_2$, $COOMe$, $CH_2-CH_2CF_3$ oder $SO_2CH_2CH_3$ bedeuten, oder deren Natriumsalze;

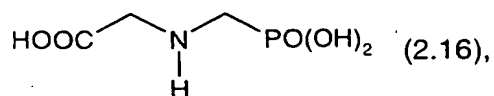
und der Verbindung der Formel 2.14



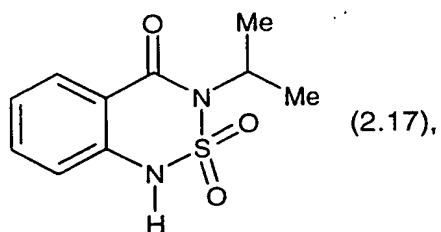
und der Verbindung der Formel 2.15



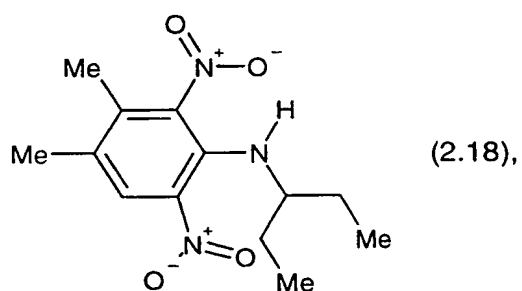
und der Verbindung der Formel 2.16



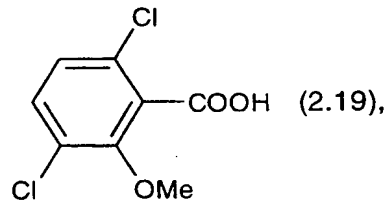
und der Verbindung der Formel 2.17



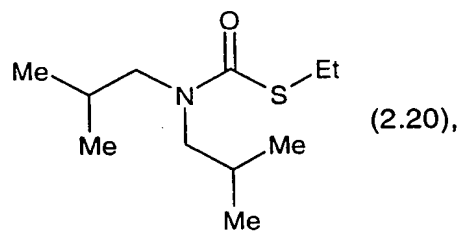
und der Verbindung der Formel 2.18



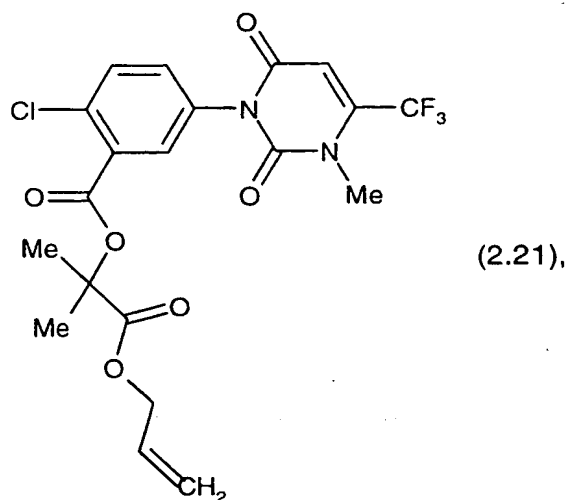
und der Verbindung der Formel 2.19



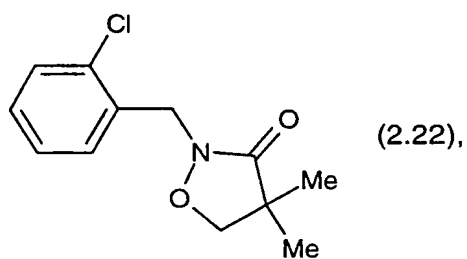
und der Verbindung der Formel 2.20



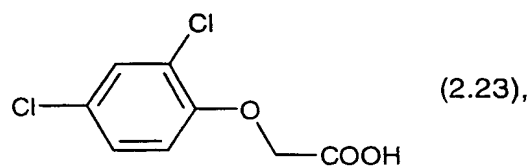
und der Verbindung der Formel 2.21



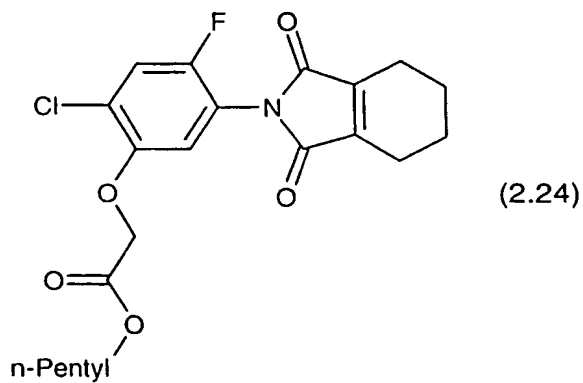
und der Verbindung der Formel 2.22



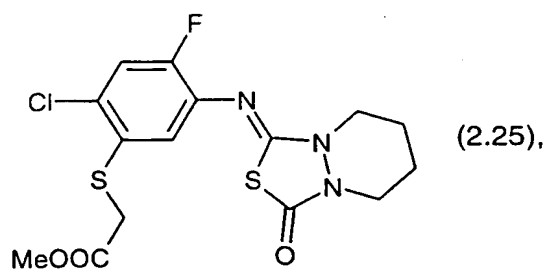
und der Verbindung der Formel 2.23



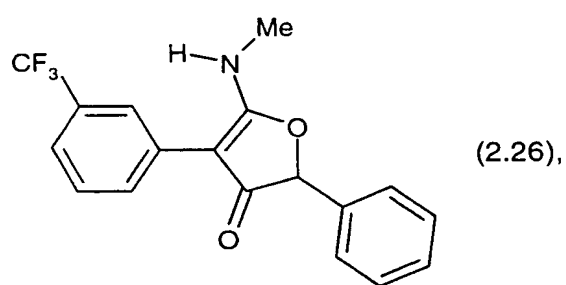
und der Verbindung der Formel 2.24



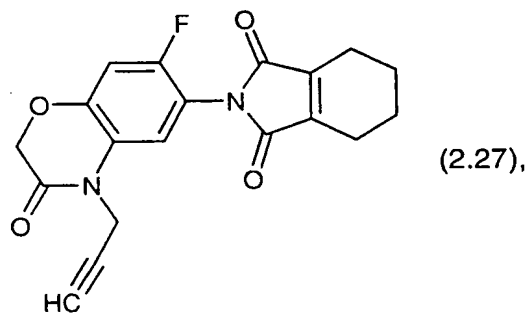
und der Verbindung der Formel 2.25



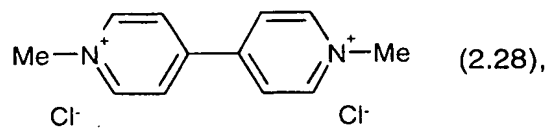
und der Verbindung der Formel 2.26



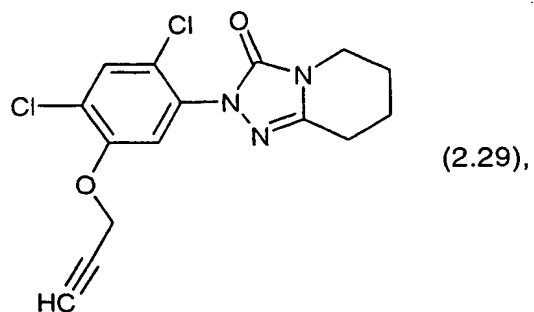
und der Verbindung der Formel 2.27



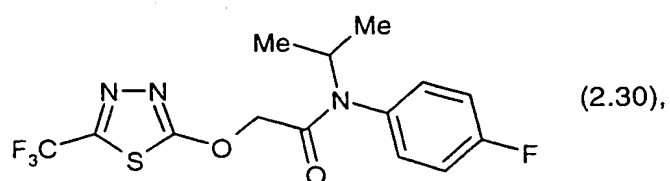
und der Verbindung der Formel 2.28



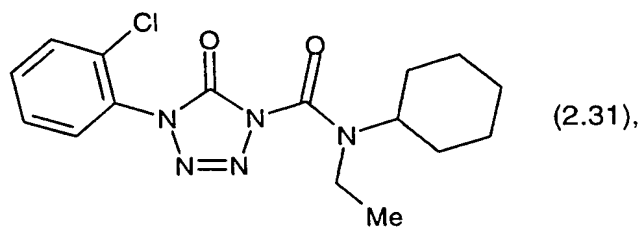
und der Verbindung der Formel 2.29



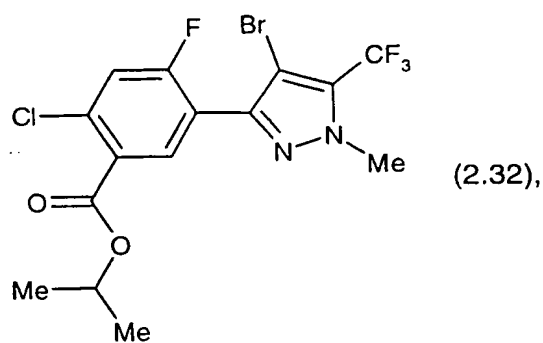
und der Verbindung der Formel 2.30



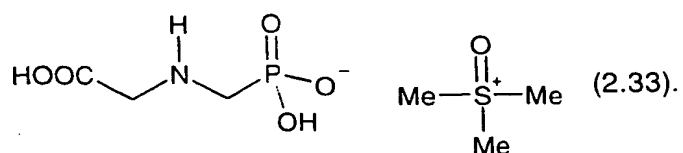
und der Verbindung der Formel 2.31



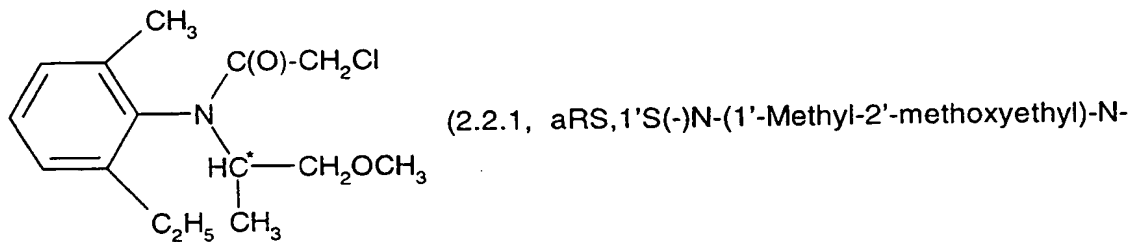
und der Verbindung der Formel 2.32



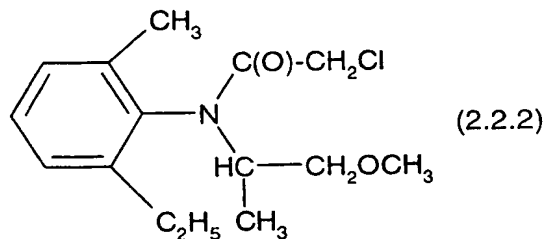
und der Verbindung der Formel 2.33



2. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 1, enthaltend eine Verbindung der Formel I und eine synergistisch wirksame Menge entweder einer Verbindung der Formel 2.21

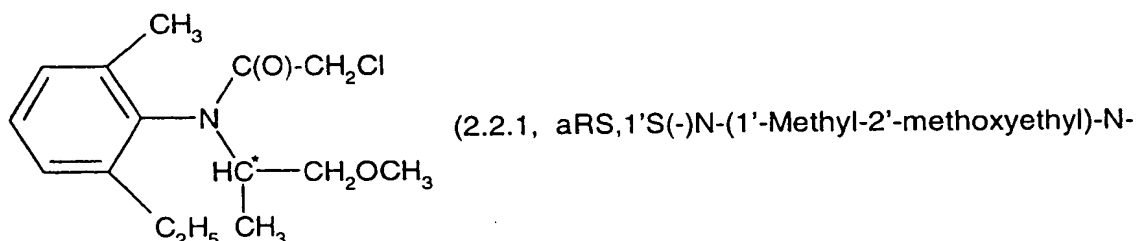


chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin), oder einer Verbindung der Formel 2.2.2



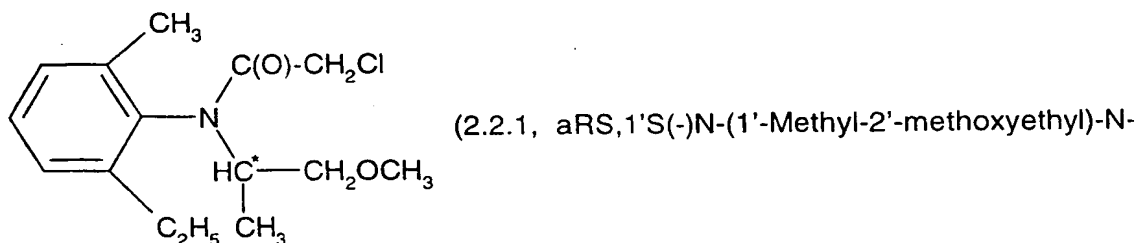
oder einer Verbindung der Formel 2.2, worin R₃ für Ethyl, R₄ für Methyl und R₅ für Ethoxymethyl steht, oder einer Verbindung der Formel 2.2, worin R₃ für Ethyl, R₄ für Ethyl und R₅ für Methoxymethyl steht, oder einer Verbindung der Formel 2.3, oder einer Verbindung der Formel 2.4, worin R₇ für Chlor, R₈ für Ethyl und R₉ für Isopropyl steht, oder R₇ für Chlor, R₈ für Ethyl und R₉ für Tert.-Butyl steht, oder einer Verbindung der Formel 2.6, worin R₁₂ Wasserstoff, Z Methin, R₁₃ Methyl, Y Stickstoff, R₁₄ Fluor, R₁₅ Wasserstoff, und R₁₆ Fluor, oder R₁₂ Methoxy, Z Methin, R₁₃ Methoxy, Y Methin, R₁₄ Chlor, R₁₅ Methyl und R₁₆ Chlor bedeuten, oder einer Verbindung der Formel 2.7, worin R₁₇ für -C(O)-S-n-Octyl steht, oder einer Verbindung der Formel 2.9, oder einer Verbindung der Formel 2.11, worin R₂₂ Trifluormethyl bedeutet, oder einer Verbindung der Formel 2.12, oder einer Verbindung der Formel 2.13, worin Y₁ Stickstoff, Y₂, Y₃ und Y₄ Methin, R₂₄ Dimethylaminocarbonyl und Y₅ Methin, oder Y₁, Y₂, Y₃ und Y₄ Methin, R₂₄ Methoxycarbonyl und Y₅ Methin, oder Y₁, Y₂, Y₃ und Y₄ Methin, R₂₄ 3-Trifluorpropyl und Y₅ Stickstoff oder Y₁ Stickstoff, Y₂, Y₃ und Y₄ Methin, R₂₄ Ethylsulfonyl und Y₅ Methin, oder Y₁ N-Me, Y₂ Stickstoff, Y₃ und Y₄ zusammen C-Cl, R₂₄ Methoxycarbonyl und Y₅ Methin bedeuten, oder einer Verbindung der Formel 2.16, oder einer Verbindung der Formel 2.18, oder einer Verbindung der Formel 2.19, oder einer Verbindung der Formel 2.30.

3. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 1, enthaltend eine Verbindung der Formel I, eine Verbindung der Formel 2.2.1



chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin), sowie eine Verbindung ausgewählt aus der Formel 2.4, worin R_7 für Chlor, R_8 für Ethyl und R_9 für Isopropyl steht, oder R_7 für Chlor, R_8 für Ethyl und R_9 für Tert.-Butyl steht, und der Formel 2.6, worin R_{12} Wasserstoff, Z Methin, R_{13} Methyl, Y Stickstoff, R_{14} Fluor, R_{15} Wasserstoff, und R_{16} Fluor, oder R_{12} Methoxy, Z Methin, R_{13} Methoxy, Y Methin, R_{14} Chlor, R_{15} Methyl und R_{16} Chlor bedeuten, und der Formel 2.7, worin R_{17} für -C(O)-S-n-Octyl steht, und der Formel 2.13, worin Y_1 Stickstoff, Y_2 , Y_3 und Y_4 Methin, R_{24} Dimethylaminocarbonyl und Y_5 Methin, oder Y_1 , Y_2 , Y_3 und Y_4 Methin, R_{24} Methoxycarbonyl und Y_5 Methin, oder Y_1 , Y_2 , Y_3 und Y_4 Methin, R_{24} 3-Trifluorpropyl und Y_5 Stickstoff oder Y_1 Stickstoff, Y_2 , Y_3 und Y_4 Methin, R_{24} Ethylsulfonyl und Y_5 Methin, oder Y_1 N-Me, Y_2 Stickstoff, Y_3 und Y_4 zusammen C-Cl, R_{24} Methoxycarbonyl und Y_5 Methin bedeuten, und der Formel 2.9, und der Formel 2.11, worin R_{22} Trifluormethyl bedeutet, und der Formel 2.12, und der Formel 2.16, und der Formel 2.18, und der Formel 2.19.

4. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 1, enthaltend eine Verbindung der Formel I und eine synergistisch wirksame Menge einer Verbindung der Formel 2.2.1



chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin).

5. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel I gegenüber den Verbindungen der Formel 2.1 bis 2.33 in einem Gewichtsverhältnis von 1:2000 bis 2000:1 vorhanden ist.

6. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge eines Mittels gemäß Anspruch 1 auf die Kulturpflanze oder deren Lebensraum einwirken läßt.

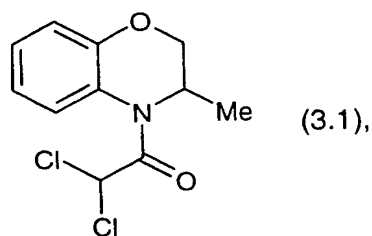
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Kulturpflanze um Mais handelt.

8. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nutzpflanzenkulturen mit dem genannten Mittel in Aufwandmengen behandelt, die 1 bis 5000 g Wirkstoffgesamtmenge pro Hektar entsprechen.

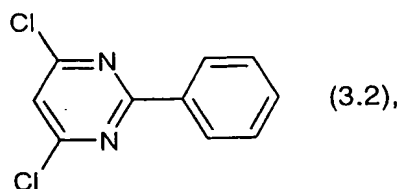
9. Selektiv herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln wie Trägerstoffen, Lösungsmitteln und Netzmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus

a) einer herbizid-synergistisch wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 und einer oder mehrerer Verbindungen ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 2.1 bis 2.33 gemäß Anspruch 1 und

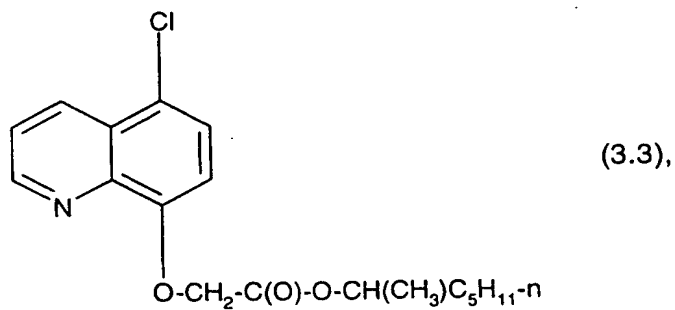
b) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge einer Verbindung ausgewählt aus der Verbindung der Formel 3.1



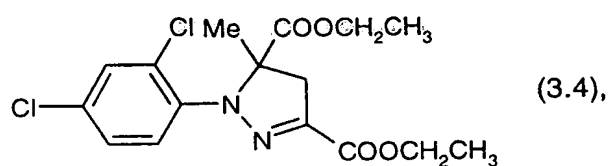
und der Verbindung der Formel 3.2



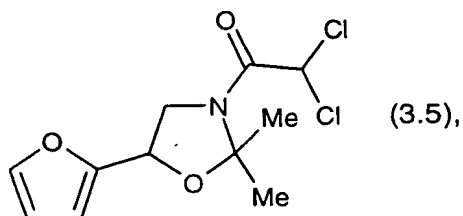
und der Verbindung der Formel 3.3



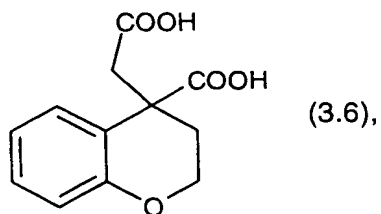
und der Verbindung der Formel 3.4



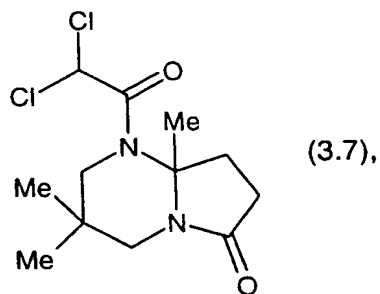
und der Verbindung der Formel 3.5



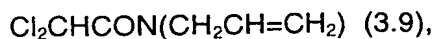
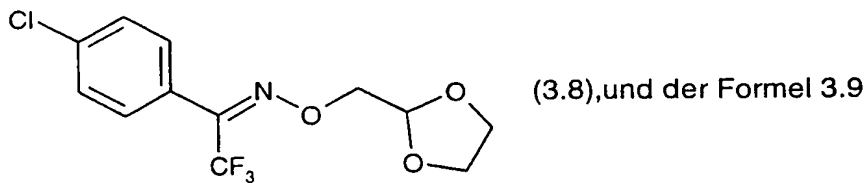
und der Verbindung der Formel 3.6



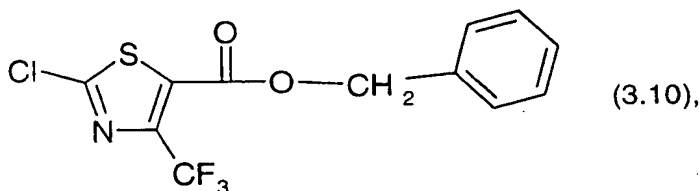
und der Verbindung der Formel 3.7



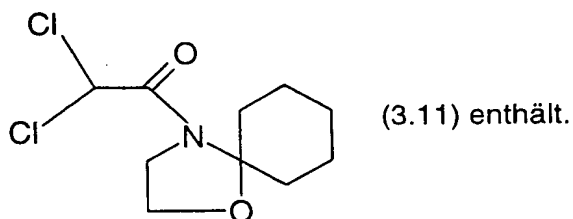
und der Verbindung der Formel 3.8



und der Formel 3.10



und der Formel 3.11

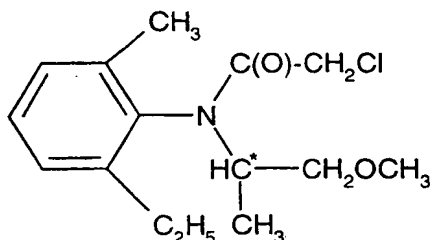


10. Verfahren zum selektiven Bekämpfen von Unkräutern und Gräsern in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nutzpflanzen, deren Samen oder Stecklinge oder deren Anbaufläche mit einer herbizid-synergistisch wirksamen Menge eines Mittels gemäß Anspruch 9 behandelt.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufwandmenge an Herbiziden 1 bis 5000 g/ha und die Aufwandmenge an Safener 0,001 bis 0,5 kg/ha beträgt.

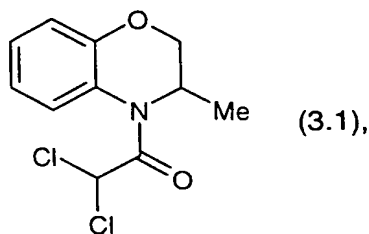
12. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Nutzpflanzenkulturen um Mais handelt.

13. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es a) eine herbizid-synergistisch wirksame Menge einer Verbindung der Formel I, einer Verbindung der Formel 2.2.1



(2.2.1, aRS,1'S(-)N-(1'-Methyl-2'-methoxyethyl)-N-

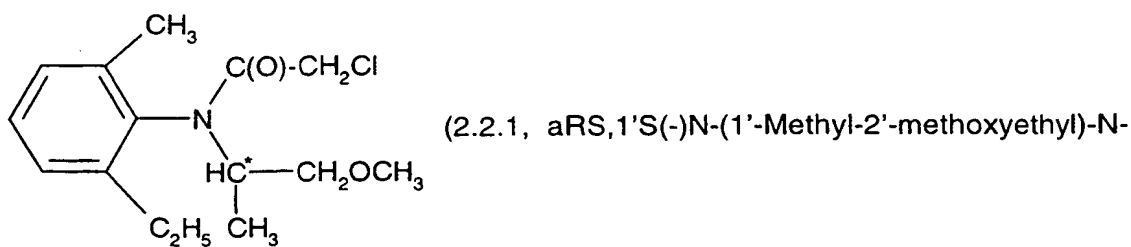
chloroacetyl-2-ethyl-6-methylanilin), sowie einer Verbindung ausgewählt aus der Formel 2.4, worin R_7 für Chlor, R_8 für Ethyl und R_9 für Isopropyl steht, oder R_7 für Chlor, R_8 für Ethyl und R_9 für Tert.-Butyl steht, und der Formel 2.6, worin R_{12} Wasserstoff, Z Methin, R_{13} Methyl, Y Stickstoff, R_{14} Fluor, R_{15} Wasserstoff, und R_{16} Fluor, oder R_{12} Methoxy, Z Methin, R_{13} Methoxy, Y Methin, R_{14} Chlor, R_{15} Methyl und R_{16} Chlor bedeuten, und der Formel 2.7, worin R_{17} für -C(O)-S-n-Octyl steht, und der Formel 2.13, worin Y_1 Stickstoff, Y_2 , Y_3 und Y_4 Methin, R_{24} Dimethylaminocarbonyl und Y_5 Methin, oder Y_1 , Y_2 , Y_3 und Y_4 Methin, R_{24} Methoxycarbonyl und Y_5 Methin, oder Y_1 , Y_2 , Y_3 und Y_4 Methin, R_{24} 3-Trifluorpropyl und Y_5 Stickstoff oder Y_1 Stickstoff, Y_2 , Y_3 und Y_4 Methin, R_{24} Ethylsulfonyl und Y_5 Methin, oder Y_1 N-Me, Y_2 Stickstoff, Y_3 und Y_4 zusammen C-Cl, R_{24} Methoxycarbonyl und Y_5 Methin bedeuten, und der Formel 2.9, und der Formel 2.11, worin R_{22} Trifluormethyl bedeutet, und der Formel 2.12, und der Formel 2.16, und der Formel 2.18, und der Formel 2.19, und b) eine herbizid-antagonistisch wirksame Menge einer Verbindung der Formel 3.1



(3.1),

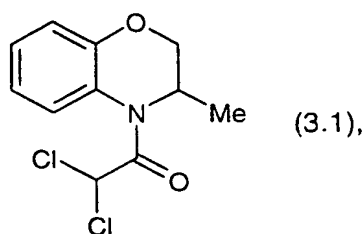
enthält.

14. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es a) eine herbizid-synergistisch wirksame Menge einer Verbindung der Formel I, einer Verbindung der Formel 2.2.1



chloracetyl-2-ethyl-6-methylanilin), und

b) eine herbizid-antagonistisch wirksame Menge einer Verbindung der Formel 3.1



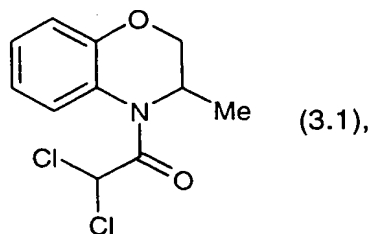
enthält.

15. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es als herbizid-synergistisch wirksame Menge eine Verbindung der Formel I und eine Verbindung der Formel 2.2 enthält.

16. Selektiv-herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln wie Trägerstoffen, Lösungsmitteln und Netzmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus

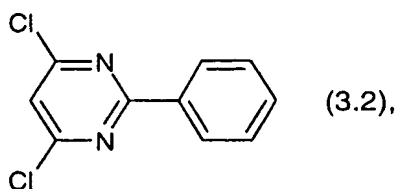
a) einer herbizid-wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I und

b) einer herbizid-antagonistisch wirksamen Menge einer Verbindung ausgewählt aus der Verbindung der Formel 3.1

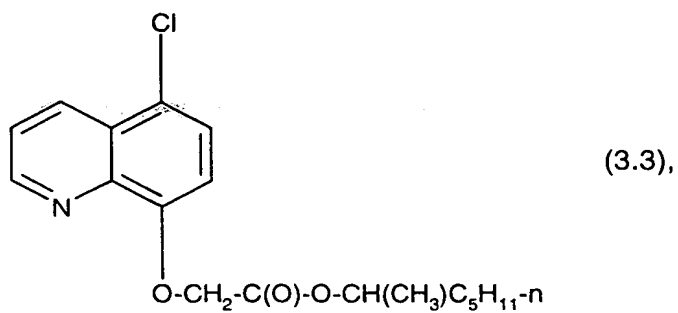


und der Verbindung der Formel 3.2

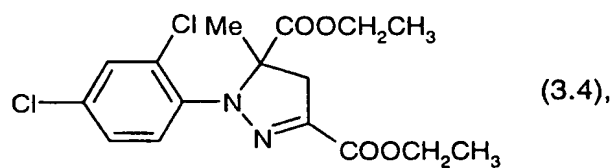
- 54 -



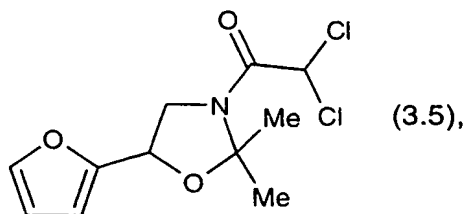
und der Verbindung der Formel 3.3



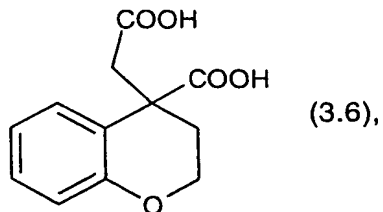
und der Verbindung der Formel 3.4



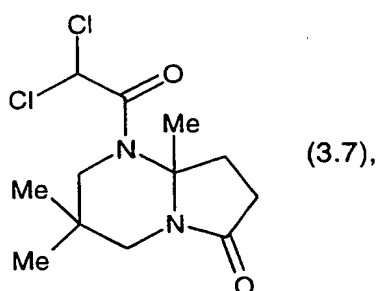
und der Verbindung der Formel 3.5



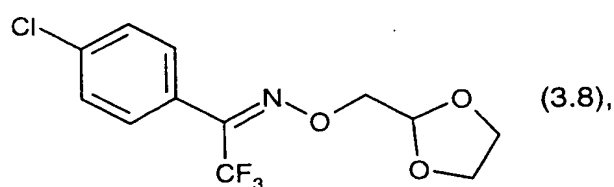
und der Verbindung der Formel 3.6



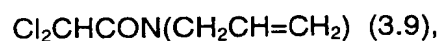
und der Verbindung der Formel 3.7



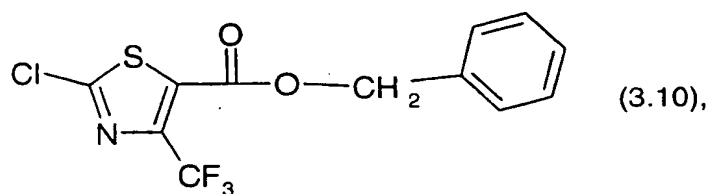
und der Verbindung der Formel 3.8



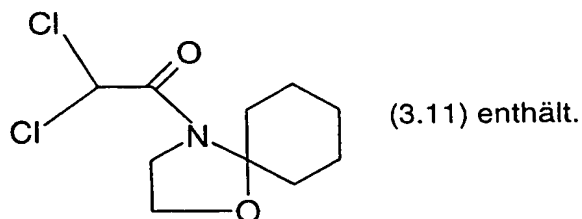
und der Formel 3.9



und der Formel 3.10



und der Formel 3.11



17. Verfahren zum selektiven Bekämpfen von Unkräutern und Gräsern in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nutzpflanzen, deren Samen oder Stecklinge oder deren Anbaufläche mit einer herbizid-synergistisch wirksamen Menge eines Mittels gemäß Anspruch 16 behandelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/04374

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A01N43/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 22253 A (RHONE POULENC AGRICULTURE) 26 June 1997 (1997-06-26) claims	1,6-8
X,P	WO 99 21842 A (ZENECA LTD) 6 May 1999 (1999-05-06) page 11, paragraph 5 -page 13	1-8
A	WO 97 43270 A (CIBA GEIGY AG ;LEE SHY FUH (US)) 20 November 1997 (1997-11-20) cited in the application	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 October 1999

Date of mailing of the international search report

27/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decorte, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/04374

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9722253 A	26-06-1997	AU 1302597 A	14-07-1997
		BG 102610 A	30-04-1999
		BR 9612081 A	17-02-1999
		CA 2239859 A	26-06-1997
		CZ 9801933 A	16-12-1998
		EP 0868121 A	07-10-1998
		HR 960590 A	28-02-1998
		NZ 325792 A	30-08-1999
		PL 327281 A	07-12-1998
		SK 84398 A	04-11-1998
		US 5837652 A	17-11-1998
WO 9921842 A	06-05-1999	US 5863865 A	26-01-1999
		AU 9752498 A	17-05-1999
WO 9743270 A	20-11-1997	AU 2953897 A	05-12-1997
		CN 1211976 A	24-03-1999
		EP 0901479 A	17-03-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC/EP 99/04374

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 A01N43/80

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Texte	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 22253 A (RHONE POULENC AGRICULTURE) 26. Juni 1997 (1997-06-26) Ansprüche	1,6-8
X,P	WO 99 21842 A (ZENECA LTD) 6. Mai 1999 (1999-05-06) Seite 11, Absatz 5 -Seite 13	1-8
A	WO 97 43270 A (CIBA GEIGY AG ;LEE SHY FUH (US)) 20. November 1997 (1997-11-20) in der Anmeldung erwähnt	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Oktober 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/10/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Decorte, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04374

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9722253 A	26-06-1997	AU 1302597 A	14-07-1997
		BG 102610 A	30-04-1999
		BR 9612081 A	17-02-1999
		CA 2239859 A	26-06-1997
		CZ 9801933 A	16-12-1998
		EP 0868121 A	07-10-1998
		HR 960590 A	28-02-1998
		NZ 325792 A	30-08-1999
		PL 327281 A	07-12-1998
		SK 84398 A	04-11-1998
		US 5837652 A	17-11-1998
WO 9921842 A	06-05-1999	US 5863865 A	26-01-1999
		AU 9752498 A	17-05-1999
WO 9743270 A	20-11-1997	AU 2953897 A	05-12-1997
		CN 1211976 A	24-03-1999
		EP 0901479 A	17-03-1999

THIS PAGE BLANK (USPTO)